

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

82. JAHRGANG 1970
HEFT 22
SEITE 889—942

Entartete Carboniumionen^[***]

Von Ronald E. Leone und Paul von R. Schleyer^[*]

Als entartet werden Carboniumionen bezeichnet, wenn sie über endliche Energieschwellen hinweg in Produkte übergehen, deren Gesamtstrukturen mit denen der Ausgangsionen identisch sind. Bei solchen entarteten Umlagerungen („Automerisierungen“) werden die individuellen Atome und Gruppen vermischt, aber die Gesamtstruktur bleibt erhalten. Automerisierungen können beobachtet werden, indem man die Ausbreitung von Isotopenmarkierungen oder den Verlust der optischen Aktivität oder die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren feststellt. In einigen Fällen führt eine Kombination bekannter Umlagerungsprozesse zum vollständigen Vermischen aller Kohlenstoff- und aller Wasserstoffatome. Das 2-Norbornyl- und das 9-Baralaryl-Kation sind Beispiele für vollständig entartete Systeme; es lassen sich Bedingungen finden, unter denen beide nur Ein-Linien-NMR-Spektren ergeben.

1. Einleitung

In der Chemie hat man sich von jeher für Umlagerungen interessiert, weil sie das Prinzip der geringsten Strukturänderung verletzen^[1]. Ursprünglich befaßte man sich mit solchen Umlagerungen, die zu einer Änderung der Summenformel oder der Strukturformel führten. Es muß aber auch Umlagerungen geben, bei denen zwar individuelle Atome und Bindungen vertauscht werden, gleichwohl aber die Gesamtstruktur erhalten bleibt; die Produkte sind also nur durch die speziellen, den Nachweis der Umlagerung ermöglichen Merkmale von den Ausgangsstoffen zu unterscheiden. Solche Umlagerungen werden als entartet (degeneriert) bezeichnet. Man kann sie an Phänomenen wie dem Verlust der optischen Aktivität, der Ausbreitung einer Isotopenmarkierung über das Molekül oder dem Auftreten magnetischer Äquivalenz im NMR-Spektrum erkennen. Die verblüffendsten Umlagerungen dieses Typs sind solche, bei denen alle Atome einer Sorte vollkommen

„gemischt“ werden. Die bekannteste organische Verbindung mit diesen Eigenschaften ist das Bullvalen: Jede Cope-Umlagerung dieses Moleküls läßt wieder nur Bullvalen entstehen, und bereits etwas oberhalb Raumtemperatur werden sämtliche Wasserstoff- und Kohlenstoffatome äquivalent im Sinne der NMR-Zeitskala^[2]. Ganz besonders neigen Carboniumionen zur Umlagerung^[3], so daß man viele Beispiele einer Entartung bei diesen Reaktionszwischenstufen erwarten darf. Eingehende Untersuchungen in den vergangenen Jahren galten daher dem Studium solcher Carboniumionen – stabiler Kationen oder Solvolysezwischenstufen – die zu degenerierten Umlagerungen befähigt sind. Diese Gruppe von Carboniumionen wird im vorliegenden Aufsatz unter besonderer Betonung von Kationen behandelt, die mehrfache Entartung zeigen.

Balaban entwickelte unter Verwendung der Graphen-Theorie eine mathematische Behandlung vielfacher 1,2-Verschiebungen in Carboniumionen^[4].

Unter einem entarteten Carboniumion soll im folgenden ein Carboniumion verstanden werden, das sich – unter

[*] Dr. R. E. Leone^[**] und Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Department of Chemistry, Princeton University
Princeton, New Jersey 08540 (USA)

[**] Predoctoral Fellow der National Institutes of Health, 1965 bis 1969.

[***] Als Abkürzungen werden verwendet: Ac = Acetyl; Bs = Brosyl (*p*-Brombenzolsulfonyl); t-Bu = tert.-Butyl; DNB = 3,5-Dinitrobenzoyl; Et = Äthyl; Me = Methyl; Ph = Phenyl; PNB = *p*-Nitrobenzoyl; SOH = Lösungsmittel; Ts = Tosyl (*p*-Toluolsulfonyl).

[1] G. W. Wheland: Advanced Organic Chemistry. Wiley, New York 1960, 3. Aufl., S. 48ff.

[2] W. von E. Doering u. W. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963); J. F. M. Oth, R. Merényi, G. Engel u. G. Schröder, Tetrahedron Lett. 1966, 3377; G. Schröder, J. F. M. Oth u. R. Merényi, Angew. Chem. 77, 774 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 752 (1965).

[3] Siehe z.B. Y. Pocker in P. D. Mayo: Molecular Rearrangements. McGraw-Hill, New York 1963, Bd. 1, S. 1; J. A. Berson, ibid. S. 111; R. Breslow, ibid. S. 233.

[4] A. T. Balaban, D. Fărcașiu u. R. Bănică, Rev. Roum. Chim. 11, 1205 (1966).

Überwindung einer endlichen Energieschwelle – so umlagern kann, daß die ursprüngliche Struktur, abgesehen von den Merkmalen, die den Nachweis der Umlagerung erlauben (s. o.), wieder entsteht. Die entartete Umlagerung eines solchen Ions ist eine Automerisierung^[5], d. h. ein Prozeß, in dem sowohl die Bruttoformel als auch die Strukturformel erhalten bleiben (s. Tabelle 1). Die Erhaltung der Enantiomeren-Reinheit soll jedoch dabei keine notwendige Bedingung sein. Daher werden als „strukturgleich“ auch enantiomere Kationen und ihre racemischen Mischungen, nicht aber diastereomere Kationen aufgefaßt.

Tabelle 1. Definition der Begriffe Umlagerung, Isomerisierung und Auto-merisierung (nach [5])[a].

Bruttoformel	Strukturformel [b]	Bezeichnung
bleibt nicht erhalten	bleibt nicht erhalten	Umlagerung
bleibt erhalten	bleibt nicht erhalten	Isomerisierung
bleibt erhalten	bleibt erhalten	Automerisierung

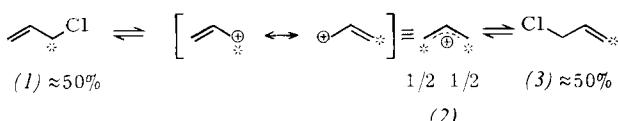
[a] Wegen der historischen Entwicklung halten wir es für besser, diese Kategorien als *inklusiv* statt als *exklusiv* anzusehen. Demnach ist eine Isomerisierung ein Spezialfall einer Umlagerung und eine Automerisierung ein Spezialfall einer Isomerisierung (oder einer Umlagerung).

[b] Enantiomere und isotop markierte Verbindungen, nicht jedoch Diastereomere, werden hier als „strukturgleich“ angesehen.

Umlagerungen, bei denen durch Automerisierung optisch aktive Kationen racemisiert oder Isotopenmarkierungen über das Molekül verteilt werden, sollen also im folgenden als Beispiele für Entartung betrachtet werden. Tatsächlich benutzt man zum Nachweis einer Automerisierung häufig optisch aktive oder isotopenmarkierte Verbindungen.

Manche Carboniumionen enthalten infolge der Mesomerie äquivalente („homotope“^[6]) Atome oder Gruppen. Beispiele sind die Endgruppen des Allyl-Kations und sämtliche CH-Einheiten des Tropyliumions. Natürlich liegt bei diesen Systemen keine degenerierte Umlagerung im Sinne obiger Definition vor; im vorliegenden Aufsatz müssen jedoch einige solcher Fälle erörtert werden, da die Resonanz (z. B. die Allyl-Resonanz) bei manchen Kationen eine der Ursachen für die Entartung sein kann. In diesen Beispielen trägt die Resonanz zum Gesamtprozeß bei, der zur ursprünglichen Struktur des Kations führt.

Am Allyl-Kation lässt sich zeigen, wie man zwischen Umlagerungen über entartete Kationen und Äquivalenz durch Resonanz unterscheiden kann. Das markierte Allylchlorid (1) liefert bei der Solvolyse ein Allyl-Kation (2), in dem die beiden terminalen Positionen durch Resonanz gleichwertig geworden sind^[7].



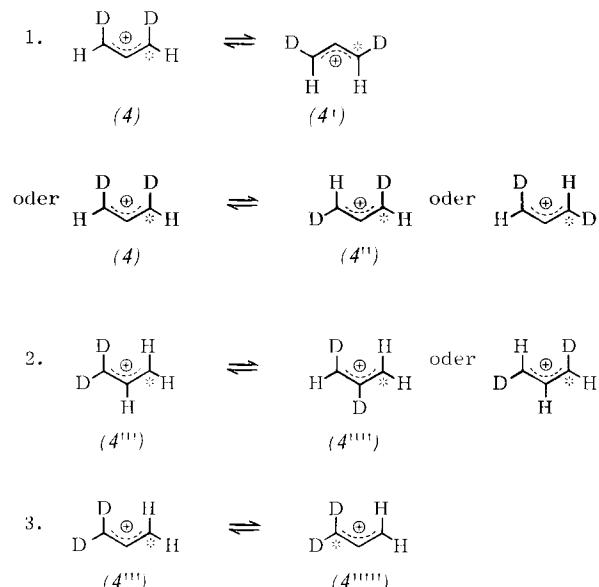
Das zurückgewonnene Chlorid enthält die Markierung an den in (1) und (3) angezeigten Stellen. Die Umwandlung von (1) in (3) ist degeneriert, aber das Kation (2) geht keine entartete Umlagerung im Sinne unserer Definition ein, da die Äquivalenz der bezeichneten Positionen durch Resonanz in *einem* Teilchen bewirkt wird.

[5] A. T. Balaban u. D. Fărcașiu, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1958 (1967).

[6] K. Mislow, persönliche Mitteilung.

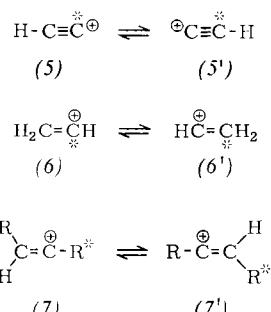
[7] P. B. D. de la Mare in [3], dort S. 27.

Im Prinzip sind aber Automerisierungen eines Allyl-Kations möglich. Drei entartete Prozesse seien als Beispiele genannt, wobei jedoch nur der erste tatsächlich beobachtet werden konnte: 1. *cis,trans*-Isomerisierung^[18], 2. Wasserstoff-Vertauschung, 3. Kohlenstoff-Vertauschung.

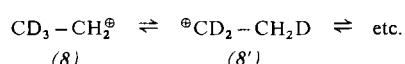


Der Unterschied zu der obengenannten Umlagerung besteht darin, daß bei den Prozessen 1 bis 3 Atome vertauscht und Energiebarrieren überwunden werden müssen, um eine Äquivalenz der Positionen zu erreichen, im Gegensatz zum Kation aus Allylchlorid (Äquivalenz durch Resonanz).

Mit den hier gegebenen Definitionen erscheinen die Prozesse (5) \rightleftharpoons (5'), (6) \rightleftharpoons (6') und (7) \rightleftharpoons (7') als die einfachsten entarteten Umlagerungen von Carboniumionen. In diesen Fällen führt einfacher Platzwechsel der Wasserstoffatome zur Entartung der Kationen.



Es ist bisher noch nicht versucht worden, diese möglichen Entartungen nachzuweisen. Hingegen ist die Frage der entarteten 1,2-Hydrid-Verschiebung im Äthyl-Kation (8) geprüft worden^[9]. Bei vollständiger Entartung müßten alle fünf Wasserstoffatome von (8) ausgetauscht werden, was bisher nicht verwirklicht werden konnte.



[8] P. von R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders u. J. C. Rosenfeld, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5174 (1969); J. M. Bollinger, J. M. Brinich u. G. A. Olah, ibid. 92, 4025 (1970).

u. G. A. Olah, *ibid.* 92, 4025 (1970).
 [9] C. C. Lee u. M. K. Frost, *Can. J. Chem.* 43, 526 (1965); J. D. Roberts u. J. A. Yancey, *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 5943 (1952); P. C. Mvhre u. E. Evans, *ibid.* 91, 5641 (1969).

Die bereits diskutierten (potentiellen) Umlagerungen des Allyl-Kations sind komplizierter. Am Beispiel der Allyl-Kationen und des Äthyl-Kations sollte die Definition eines entarteten Carboniumions veranschaulicht werden. Kompliziertere degenerierte Kationen werden im folgenden erörtert.

Es sollen zwei Hauptklassen entarteter Carboniumionen diskutiert werden: 1. Kationen der Formel $(CH)_n^+$ ($n =$ ungerade) (s. Abschnitt 3), 2. Kationen, die nicht der Bruttoformel $(CH)_n^+$ entsprechen (s. Abschnitt 4). Man hätte auch eine Einteilung auf der Grundlage der Atome oder Gruppen vornehmen können, die vertauscht werden:

1. Ionen mit Kohlenstoff-Entartung, 2. Ionen mit Wasserstoff-Entartung, 3. Ionen mit Kohlenstoff- und Wasserstoff-Entartung. Diese drei Typen werden tatsächlich beobachtet.

Eine Kohlenstoff-Entartung beinhaltet Platzwechsel von Kohlenstoffatomen mit den daran gebundenen Wasserstoffatomen oder ohne diese. Bei vollständiger Kohlenstoff-Entartung nehmen alle Kohlenstoffatome am Austausch teil und werden äquivalent, bei unvollständiger Entartung nur einige. Im Prinzip sollte man Kohlenstoff-Entartungen durch die Verteilung von ^{13}C -Markierungen innerhalb eines Ions nachweisen. Gewöhnlich stellt man Kohlenstoff-Entartungen aber durch die Verteilung von Wasserstoff-Markierungen fest. Bei Kohlenstoff-Entartung sollten die Wasserstoffatome an den austauschfähigen Kohlenstoffatomen nur ein ^1H -NMR-Signal liefern und Wasserstoffisotope auf die am Austausch beteiligten Positionen verteilt werden. Die jüngsten Entwicklungen der ^{13}C -NMR-Spektroskopie haben direkte Beobachtungen von Kohlenstoff-Entartungen in greifbare Nähe gerückt.

Unter Wasserstoff-Entartung versteht man den Austausch von Wasserstoffatomen bei gleichzeitiger Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts. Eine vollständige Wasserstoff-Entartung bedeutet also die Vertauschung und damit die Äquivalenz sämtlicher Wasserstoffatome auf der Kohlenstoff-„Oberfläche“ des Moleküls. Ein derartiger Prozeß wird dazu führen, daß im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Ions nur ein Signal erscheint (sofern der Austausch rasch genug ist). Bei partieller Wasserstoff-Entartung werden nur einige Wasserstoffatome vertauscht und damit äquivalent.

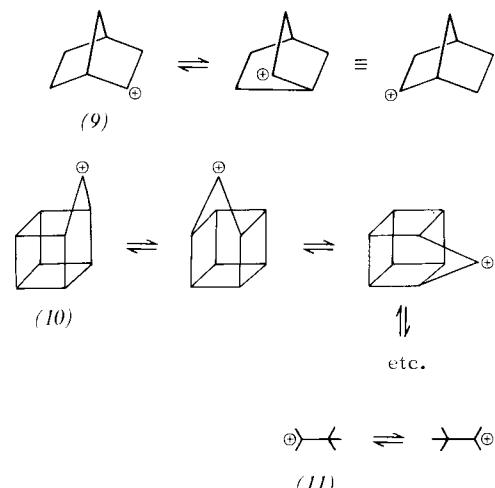
Es ist auch eine Kombination von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Entartung möglich, und auch auf diese Weise können alle Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des Ions äquivalent werden. Für alle diese Fälle werden in den folgenden Abschnitten Beispiele gegeben werden. Hier sei der experimentelle Befund vorweggenommen, daß Entartungen in der $(CH)_n^+$ -Reihe nur durch Kohlenstoff-Entartung zustandekommen, die oft zum vollständigen „Vermischen“ sämtlicher Kohlenstoffatome führt. Außerdem halb der $(CH)_n^+$ -Reihe trifft man alle Formen von Entartung an, aber häufig ist die Entartung nicht vollständig.

Es stellen sich nun drei Fragen: 1. Kann eine Entartung in einem bestimmten System herbeigeführt werden, und wenn, in welchem Ausmaß? 2. Was für ein Mechanismus bewirkt die Entartung? 3. Sind mit der Entartung besondere Eigenschaften verknüpft – sind beispielsweise entartete Ionen besonders stabil oder instabil? Unter diesen drei Aspekten sollen jetzt die entarteten Carboniumionen betrachtet werden.

2. Die zur Entartung führenden Prozesse

2.1. Die Wagner-Meerwein-Umlagerung (1,2-Kohlenstoff-Verschiebung)

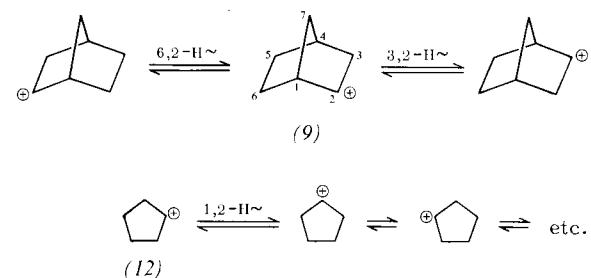
Als den für die Entartung von Carboniumionen wichtigsten Umlagerungsprozeß kann man wohl die Wagner-Meerwein-Umlagerung oder 1,2-Kohlenstoff-Verschiebung ansehen [10, 11]. Dieser Prozeß bewirkt den Austausch von Kohlenstoffatomen und verursacht dadurch viele



Kohlenstoff-Automerisierungen. Beispiele sind das 2-Norbornyl-Kation (**9**) (vgl. Abschnitt 4.6), 9-Homocubyl-Kation (**10**) (vgl. Abschnitt 3.4.1) und das Dimethyl-tert.-butyl-carboniumion (**11**) (vgl. Abschnitt 4.2).

2.2. 1,2- und 1,3-Hydrid-Verschiebungen

Die Wanderung eines Wasserstoffatoms von einem Kohlenstoffatom zu einem benachbarten^[12] ist bei einigen Ionen für die Wasserstoff-Entartung verantwortlich. Diese „Hydrid-Verschiebung“ kann aber nur dann zur Entartung beitragen, wenn die beteiligten Kohlenstoffatome gewisse Symmetrieverhältnisse erfüllen. Die Hydrid-Verschiebung ist bei den $(CH_3)_n^+$ -Ionen allerdings energetisch ungünstig, da sie entweder zu Vinyl-Kationen oder zu Brückenkopf-Kationen führen muß. Beispiele sind das 2-Norbornyl-Kation (9) (vgl. Abschnitt 4.6) und das Cyclopentyl-Kation (12) (vgl. Abschnitt 4.1).



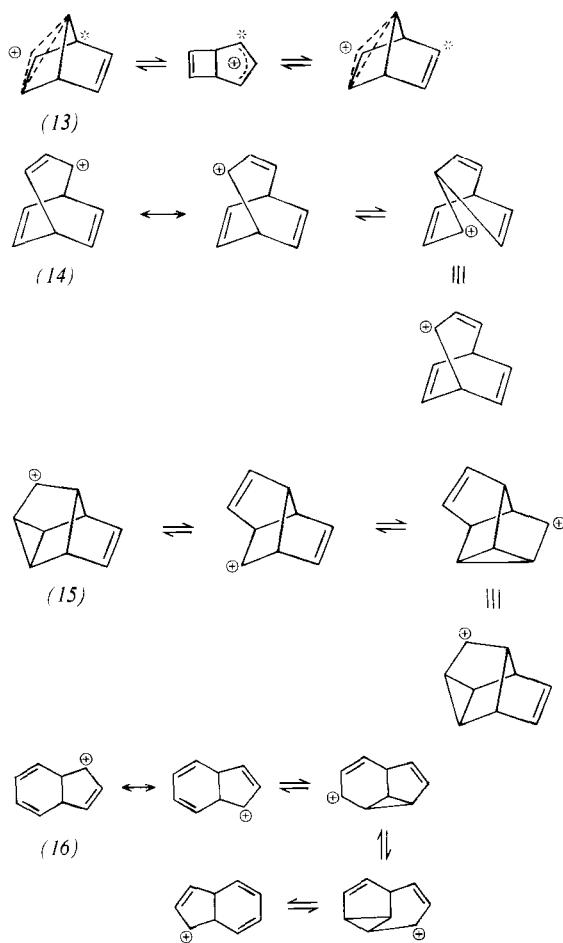
[10] G. Wagner u. W. Brickner, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 2302 (1899).

[11] H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 396, 200 (1913); 405, 129 (1914); 417, 255 (1918).

[12] Übersicht siehe J. L. Fry u. G. J. Karabatsos in *G. A. Olah u. P. von R. Schleyer: Carbonium Ions*. Interscience, New York 1970, Bd. 2, Kap. 14.

2.3. Beteiligung von Doppelbindungen: 1,2-Vinyl-Verschiebung und Homoallyl-Umlagerung

Unter Doppelbindungsbeiteiligung versteht man die elektronische Mitwirkung einer CC-Doppelbindung bei der Stabilisierung einer um zwei C-Atome entfernten positiven Ladung^[13,14]. Diese Beteiligung kann zur 1,2-Vinyl-Verschiebung oder zur Homoallyl-Umlagerung führen; beide Prozesse können zur Kohlenstoff-Entartung beitragen. Die 1,2-Vinyl-Verschiebung wurde im entarteten Norbornadienyl-Kation (13) beobachtet (vgl. Abschnitt 3.3.2) und ist möglicherweise auch für die Entartung anderer Ionen, z.B. (14), verantwortlich (vgl. Abschnitt 3.4.4). Beispiele für Entartung durch Homoallyl-Umlagerung sind vermutlich die Ionen (15) und (16) (vgl. Abschnitt 3.4.3 bzw. 3.4.5).



2.4. Beteiligung von Cyclopropan-Ringen

Die Bindungen des Cyclopropan-Rings sind zur Delokalisierung positiver Ladung befähigt^[15,16]. Daraus kann sich eine entartete Homocyclopropylcarbinyl-Umlage-

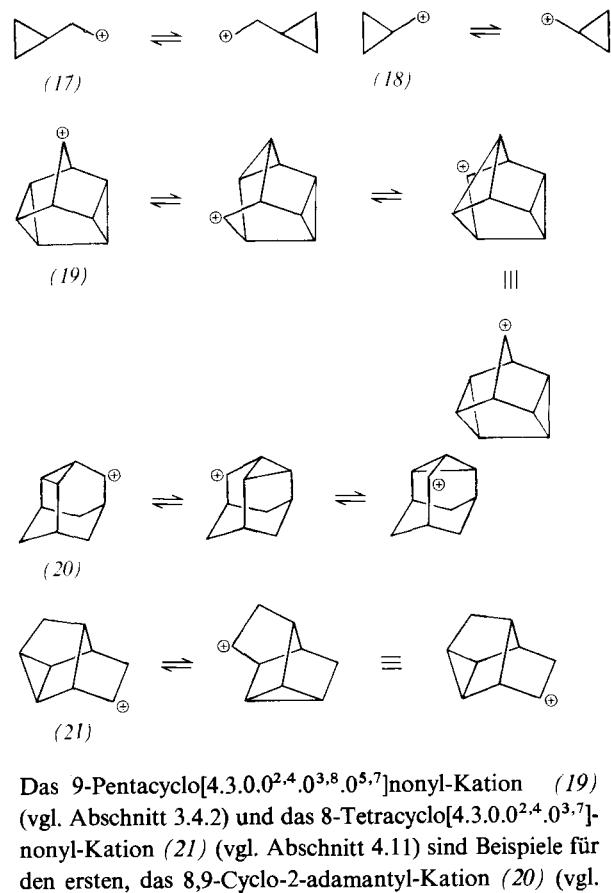
[13] C. W. Shoppee, J. Chem. Soc. 1946, 1147; M. Simonetta u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 76, 18 (1954).

[14] S. Winstein, H. M. Walborsky u. K. Schriber, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5795 (1950); S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton u. R. B. Woodward, ibid. 77, 4183 (1955).

[15] P. von R. Schleyer u. G. W. Van Dine, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2321 (1966); P. von R. Schleyer u. V. Buss, ibid. 91, 5880 (1969), und dort zit. Lit.; siehe auch J. C. Martin u. B. R. Ree, ibid. 91, 5882 (1969); B. R. Ree u. J. C. Martin, ibid. 92, 1660 (1970).

[16] a) H. Tanida, T. Tsuji u. T. Irie, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1953 (1967); b) M. A. Battiste, C. L. Deyrup, R. E. Pincock u. J. Haywood-Farmer, ibid. 89, 1954 (1967).

rung^[17] wie im Kation (17) oder eine entartete Cyclopropylcarbinyl-Cyclopropylcarbinyl-Umlagerung^[18] wie in Kation (18) entwickeln.



Das 9-Pentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonyl-Kation (19) (vgl. Abschnitt 3.4.2) und das 8-Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonyl-Kation (21) (vgl. Abschnitt 4.11) sind Beispiele für den ersten, das 8,9-Cyclo-2-adamantyl-Kation (20) (vgl. Abschnitt 4.9) ist ein Beispiel für den zweiten Typ.

2.5. Allyl-Resonanz

Bei entarteten Carboniumionen bezieht sich die Allyl-Resonanz^[17] auf die Delokalisierung einer positiven Ladung über zwei symmetrisch im Ion angeordnete Allyl-Kohlenstoffatome. Diese Resonanz bewirkt, daß zwei Positionen dieses Ions gleichwertig werden. Sie kann zur Kohlenstoff-Entartung beitragen, wenn sie mit einer der oben erwähnten Umlagerungen gekoppelt ist. Beispiele sind die Kationen (14) und (16) in Abschnitt 2.3.

3. Die (CH)_n⁺-Reihe der entarteten Carboniumionen

Die entarteten Carboniumionen mit der empirischen Formel (CH)_n⁺, wobei n ungerade sein soll, sind mit den Kohlenwasserstoffen der Formel (CH)_m verwandt, wobei m gerade ist. Balaban veröffentlichte ein mathematisches Verfahren zur Ableitung aller möglichen Valenzisomeren der (CH)_m-Kohlenwasserstoffe^[19]. Formal kann man aus einem solchen Kohlenwasserstoff potentiell entartete Carboniumionen erhalten, indem man eine CC-Doppelbindung durch eine >C-H-Gruppierung ersetzt oder in

[17] R. R. Sauers u. R. W. Ubersax, J. Org. Chem. 31, 495 (1966).

[18] a) K. B. Wiberg u. G. Szeimies, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4195 (1968); 92, 571 (1970); b) G. A. Olah, D. P. Kelly, C. L. Jewell u. R. D. Porter, ibid. 92, 2544 (1970); c) Z. Majerski u. P. von R. Schleyer, ibid. 92 (1970), im Druck.

[19] A. T. Balaban, Rev. Roum. Chim. 11, 1097 (1966).

eine CC-Einfachbindung eine solche $\text{C}^+ - \text{H}$ -Einheit einschließt. Die hier betrachteten Kohlenwasserstoffe enthalten vier, sechs, acht oder zehn Kohlenstoffatome und die entsprechenden Carboniumionen drei, fünf, sieben oder neun Kohlenstoffatome. Die Verwandtschaft zwischen den Kohlenwasserstoffen und den daraus abgeleiteten Carboniumionen macht Tabelle 2 deutlich. Obwohl alle Ionen in dieser Tabelle die Möglichkeit zu vollständiger oder unvollständiger Kohlenstoff-Entartung haben, wird sie nicht in jedem Fall beobachtet. Ebenso sind Ionen wie das Cyclopropenyl-Kation (22) und das Tropyliumion (26) im Sinne unserer Definition keine echten entarteten Carboniumionen, da hier alle Kohlenstoffatome durch Resonanz gleichwertig sind.

Alle $(\text{CH})_n^+$ -Carboniumionen können Kohlenstoffatome nur dadurch „mischen“, daß CC-Bindungen aufgebrochen und zurückgebildet werden. Die Wasserstoffatome bleiben dabei mit den Kohlenstoffatomen verbunden, und die

ausgetauschten Kohlenstoff-Wasserstoff-Einheiten werden identisch. Dies ist die gleiche Form der Entartung wie im Bullvalen (51). Wie einige der $(\text{CH})_m$ -Kohlenwasserstoffe sind auch einige der $(\text{CH})_n^+$ -Ionen Valenzisomere mit schneller gegenseitiger Umwandlung.

Statt die $(\text{CH})_n^+$ -Ionen formal von den $(\text{CH})_m$ -Kohlenwasserstoffen abzuleiten, kann man potentiell entartete Carboniumionen durch die Überlegung erhalten, daß das Ion außer einer $\text{C}^+ - \text{H}$ -Einheit eine geeignete Anzahl von Einfach- und Doppelbindungen sowie Ringen enthalten muß, um der empirischen Formel $(\text{CH})_n^+$ zu genügen. Dabei muß jedes Kohlenstoffatom des Ions mit einem Wasserstoffatom verbunden sein. Wenn Vinyl- und Acetylen-Kationen ausgeschlossen sein sollen, können die C_3H_3^+ -, C_5H_5^+ -, C_7H_7^+ - und C_9H_9^+ -Ionen nur ganz bestimmte Strukturen haben.

Für die C_3H_3^+ -Gruppe besteht nur eine Möglichkeit, nämlich das Cyclopropenyl-Kation (22) mit einem Ring und

Tabelle 2. $(\text{CH})_m$ -Kohlenwasserstoffe, $m = 4, 6, 8, 10$, und $(\text{CH})_n^+$ -Ionen, $n = 3, 5, 7, 9$.

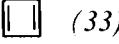
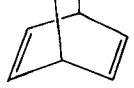
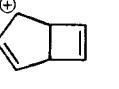
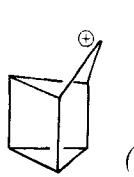
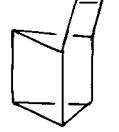
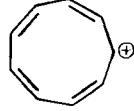
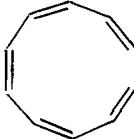
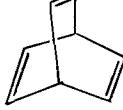
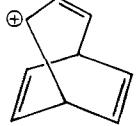
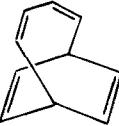
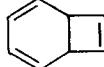
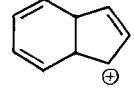
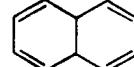
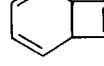
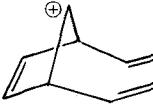
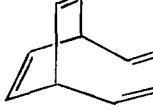
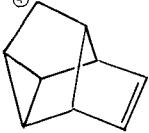
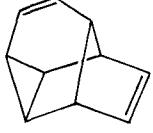
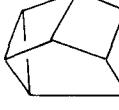
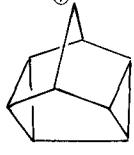
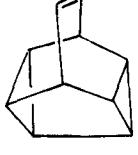
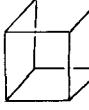
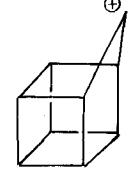
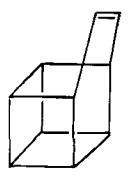
$(\text{CH})_m$ -Kohlenwasserstoffe	$(\text{CH})_n^+$ -Ionen	$(\text{CH})_m$ -Kohlenwasserstoffe
	C_3H_3^+  (22)	C_4H_4  (33)
C_4H_4 	C_5H_5^+  (23)  (24)	C_6H_6  (35)  (36)
 (34)	 (25)	 (45)
C_6H_6 	C_7H_7^+  (26)  (13)	C_8H_8  (38)  (39)
	 (27)	 (40)
	 (28)	 (46)
	 (29)	 (47)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

(CH) _m -Kohlenwasserstoffe	(CH) _n ⁺ -Ionen	(CH) _m -Kohlenwasserstoffe
C ₈ H ₈  (38)	C ₉ H ₉ ⁺  (30)	C ₁₀ H ₁₀  (48)
 (39)	 (14)	 (49)
 (40)	 (16)	 (50)
 (40)	 (31)	 (49)
 (41)	 (32)	 (51)
 (42)	 (15)	 (52)
 (43)	 (19)	 (53)
 (44)	 (10)	 (54)

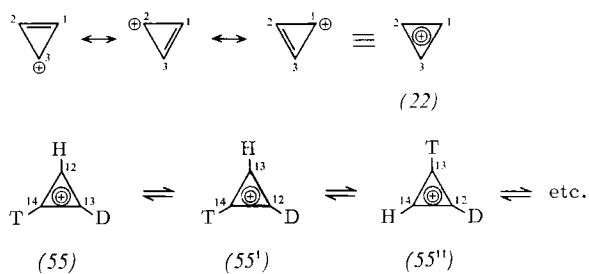
einer Doppelbindung. Für die C₅H₅⁺-Gruppe gibt es drei denkbare Strukturen: das monocyclische Cyclopentadienyl-Kation mit zwei Doppelbindungen (23), das bicyclische Bicyclo[2.1.0]pentenyl-Kation (24) mit einer Doppelbindung und schließlich das tricyclische Homotetrahedryl-Kation (25) ohne Doppelbindung. Für die C₇H₇⁺-Gruppe lässt sich eine Vielzahl Strukturen denken, von denen nur die wichtigsten diskutiert werden sollen. Das Tropyliumion (26) ist monocyclisch und hat drei Doppelbindungen. Das Norbornadienyl-Kation (13) enthält zwei Ringe und zwei Doppelbindungen, ebenso ist das Bicyclo[3.2.0]heptadienyl-Kation (27) aufgebaut. Das Quadricyclyl-Kation (28) und das Homoprismyl-Kation (29) haben vier Ringe und keine Doppelbindung.

Die Konstruktion der C₉H₉⁺-Ionen nach diesem Schema macht keine Schwierigkeiten. Wegen der großen Zahl der denkbaren Strukturen werden in dieser Arbeit aber nur die näher untersuchten C₉H₉⁺-Ionen besprochen (s. Abschnitt 3.4). Ihre Struktur geht aus Tabelle 2 hervor.

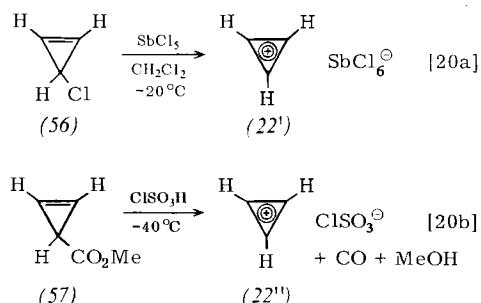
3.1. Die C₃H₃⁺-Ionen

Das einfachste Beispiel für ein potentiell entartetes Carbeniumion der allgemeinen Formel (CH)_n⁺ ist das Cyclopropenyl-Kation (22) mit der Formel C₃H₃⁺. Durch Allyl-Resonanz können alle drei Kohlenstoffatome gleichwertig werden. Im Sinne der im Abschnitt 1 entwickelten Definition liegt hier kein entartetes System vor. Das Kat-

ion (22) könnte jedoch grundsätzlich auch echte entartete Umlagerungen zeigen, falls die Kohlenstoffatome oder die Wasserstoffatome ihren Platz wechselten. Führt man zwei Serien markierter Atome ein, dann könnte man am Ion (55) eine solche Umlagerung nachweisen. Diese Untersuchung dürfte jedoch schwierig sein und steht noch aus.

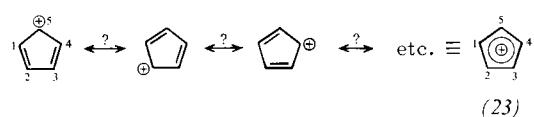


Das Kation (22) konnte vor kurzem auf zwei unabhängigen Wegen dargestellt werden [20]. Sein Salz zeigt in Fluorschwefelsäure ein einziges NMR-Signal bei $\tau = -0.87$ [20a]. Dieses Spektrum beweist den aromatischen Charakter des Ions und die Gleichartigkeit aller Kohlenstoff- und Wasserstoffatome.

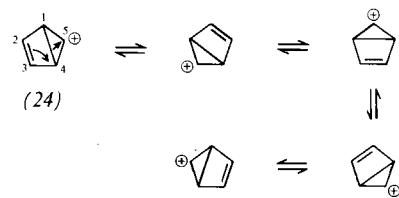


3.2. Die C₅H₅⁺-Ionen

Bei den C₅H₅⁺-Ionen gibt es drei potentiell entartete Carboniumionen. Im Cyclopentadienyl-Kation (23) können vermutlich alle Kohlenstoffatome durch Resonanz äquivalent werden. Allerdings liegt hier ebenfalls wie beim Cyclopropenyl-Kation keine echte Kohlenstoff-Entartung vor. Das Cyclopentadienyl-Kation wird nicht als aromatisch, sondern als destabilisiert angesehen. Bis jetzt wurden nur das Pentaphenyl- [21] und das Pentachlor-cyclopentadienyl-Kation [22] hergestellt, die anscheinend beide einen Triplet-Grundzustand haben.

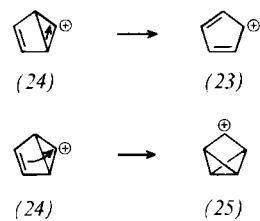


Ein weiteres potentiell entartetes Carboniumion in der C₅H₅⁺-Gruppe ist das Bicyclo[2.1.0]pentenyl-Kation (24). Es kann sich einmal so umlagern, daß es seine Struktur beibehält; allerdings werden dabei die Kohlenstoffatome



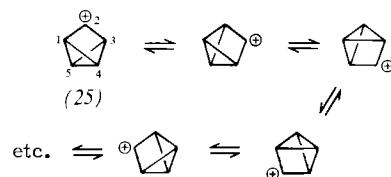
nicht vertauscht. Weiterhin kann es sich in das Cyclopentadienyl-Kation (23) oder das Homotetrahedryl-Kation (25) umlagern.

Dies zeigt, daß die C₅H₅⁺-Ionen in einem gewissen Maße ineinander überführt werden können. Jedoch sind die Kationen (23), (24) und (25) entweder durch die Ring-



spannung oder durch ihren nichtaromatischen Charakter instabil. Es ist schwierig vorauszusagen, ob sich das Kation (24) darstellen lassen wird, oder ob es in eine der hier gezeigten Umlagerungen ausweicht.

Das erste Beispiel eines echten entarteten Carboniumions in der (CH)₅⁺-Reihe ist das Homotetrahedryl- oder Tricyclo[1.1.1.0^{4,5}]pentyl-Kation (25). Hier besteht die Möglichkeit einer vollständigen Kohlenstoff-Entartung, die durch 1,2-Kohlenstoff-Verschiebung zu einem Austausch der Stellung sämtlicher CH-Einheiten führt. Könnte man jede CH-Einheit gesondert kenntlich machen, dann ergäben sich 60 Möglichkeiten für die Anordnung der Kohlenstoffatome in (25) [23] (man dividiert hierzu [Anzahl der Atome]! durch die molekulare Symmetriezahl = 5!/2 = 60).



Unsubstituiertes Tricyclo[1.1.1.0^{4,5}]pentan wurde noch nicht dargestellt, dagegen sind sein Diphenyl- (58) [24] und Dimethyl-Derivat (59) [25] bekannt. Den Solvolyseprodukten des p-Nitrobenzoësäureesters (60) konnten noch keine Strukturen zugeordnet werden [26]. Bei der Hydrolyse von (60) in 70-proz. wäßrigem Aceton ließ sich lediglich mit Sicherheit nachweisen, daß die Ionisierung beschleunigt wurde und daß das Produkt nicht das gewünschte 4,5-Diphenyl-tricyclo[1.1.1.0^{4,5}]pentan-2-ol (61) war. Das Fehlen von (61) im Reaktionsprodukt zeigt, daß das Ion (62) nicht die unmittelbare Vorstufe der Produkte war.

[20] a) R. Breslow, J. T. Groves u. G. Ryan, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5048 (1967); b) D. G. Farnum, G. Mehta u. R. G. Silberman, ibid. 89, 5048 (1967).

[21] R. Breslow, H. W. Chang u. W. A. Yager, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2033 (1963).

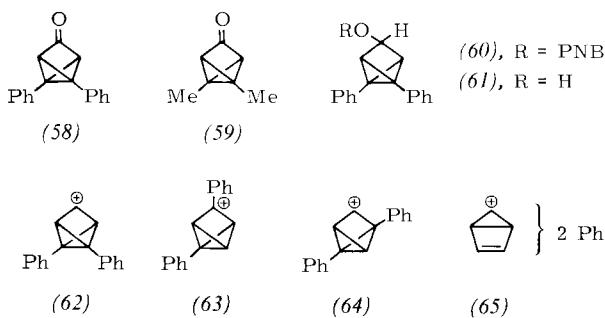
[22] R. Breslow, R. Hill u. E. Wasserman, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5349 (1964).

[23] P. von R. Schleyer, J. J. Harper, G. L. Dunn, V. J. Di Pasquo u. J. R. E. Hoover, J. Amer. Chem. Soc. 89, 698 (1967).

[24] S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 86, 735 (1964).

[25] W. von E. Doering u. M. Pomerantz, Tetrahedron Lett. 1964, 961.

[26] S. Masamune, K. Fukumoto, Y. Yasunari u. D. Darwish, Tetrahedron Lett. 1966, 193.

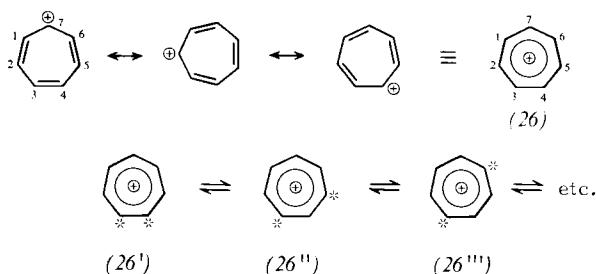


Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob die Produkte etwa von Ionen wie (63), (64) oder (65) stammen.

3.3. Die $C_7H_7^+$ -Ionen

3.3.1. Das Tropyliumion

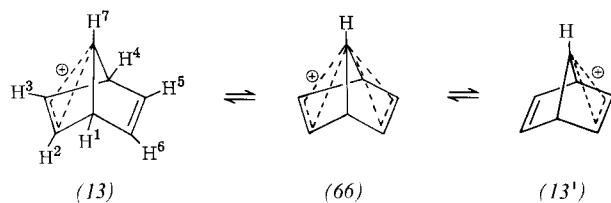
Das monocyclische Tropyliumion (26) ist das einfachste Beispiel eines potentiell entarteten Carbeniumions mit der Formel $C_7H_7^+$. Das Ion hat aromatischen Charakter und eine ebene D_{7h} -Struktur^[27]. Alle Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind äquivalent; das NMR-Spektrum besteht aus einem einzigen Signal. Nach unserer Definition handelt es sich hier nicht um ein echtes entartetes System, da die Gleichheit der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome durch Resonanz bewirkt wird und die Atome dabei nicht ihre Plätze wechseln müssen. Darüber hinaus besteht durchaus die Möglichkeit echter entarteter Umlagerungen, wie sie in (26'), (26'') und (26''') angedeutet ist.



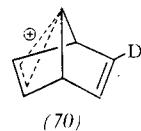
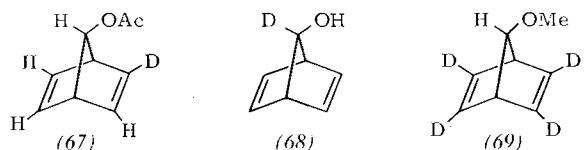
Ein derartiger Versuch mit markierten Kohlenstoffatomen ist jedoch noch nicht durchgeführt worden. (Zum Beweis für die Struktur des Tropyliums s. [27].)

3.3.2. Das 7-Norbornadienyl-Kation und das Bicyclo[3.2.0]heptadienyl-Kation

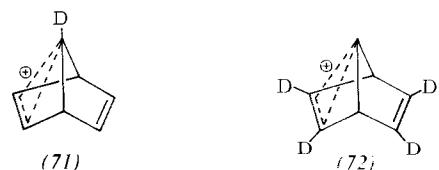
Beim 7-Norbornadienyl-Kation (13) werden fünf Kohlenstoffatome durch eine entartete Umlagerung gleichwertig^[28]. Um zu prüfen, ob (13) über (66) in (13') übergehen könnte („bridge flipping“), wurde das NMR-Spektrum in Fluoroschwefelsäure aufgenommen. Bei $-77^\circ C$ wurden die Signale der an C-7, C-1 und C-4, C-5 und C-6 gebundenen Wasserstoffatome breiter, die der Wasserstoffatome an C-3 und C-2 aber nicht. Durch NMR-spektroskopische Untersuchung der aus den markierten Vorstufen (67), (68) und (69) entstandenen Ionen konnte die Art dieser Umlagerung bestimmt werden.



NMR-Spektrum von (13): H-1, H-4: $\tau = 4.88$; H-5, H-6: $\tau = 3.90$; H-7: $\tau = 6.73$; H-2, H-3: $\tau = 2.54$.



In Fluoroschwefelsäure bei $-73^\circ C$ zeigte die Verbindung (67) ebensoviele NMR-Signale wie die Verbindung (13). Dabei war die Intensität der Signale für H-5 und H-6 an der freien Vinylgruppe halb so groß wie die Intensität der Signale für H-2 und H-3 an der gebundenen Vinylgruppe. Beim Erwärmen der Lösung des Kations (70) auf $-47^\circ C$ gelangte die Deuterium-Markierung mit einer Geschwindigkeitskonstante von $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ an die Positionen 1, 7, 4, 5 und 6, nicht jedoch an die Positionen 2 und 3. Das konnte durch die Intensität der Signale für die gebundenen Vinyl-, ungebundenen Vinyl-, Brückenkopf- und Brückenprotonen nachgewiesen werden (2 : 1.6 : 1.6 : 0.8). Die Markierung wird dabei nacheinander auf die genannten Positionen verteilt. Zunächst erscheint sie an den Brückenkopfatomen 1 und 4, anschließend am Brückenatom 7. Die Ionen (71) und (72), die aus den Verbindungen (68) und



(69) erhalten wurden, zeigen ähnliche Umlagerungen mit vergleichbaren Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 3). Damit ist eine unvollständige Kohlenstoff-Entartung für das 7-Norbornadienyl-Kation nachgewiesen.

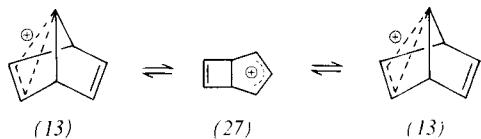
Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten und Freie Aktivierungsenergie für die entarteten Umlagerungen des 7-Norbornadienyl-Kations (nach [28]).

Produkt Kation	H(D) (70)	H(D) (71)	H(D) (72)
	1/5 D an jedem C-Atom	1/5 D	2/5 D an 5 C-Atomen
Temp. ($^\circ C$)	-47	-55	-50
$10^4 k (\text{s}^{-1})$	3	1.7	2
$\Delta G^+ (\text{kcal/mol})$	16.7	16.4	16.7

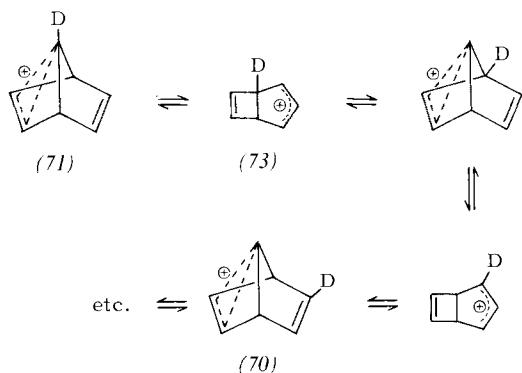
[27] D. Lloyd: Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Elsevier, Amsterdam 1966, S. 98.

[28] R. K. Lustgarten, M. Brookhart u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6350 (1967).

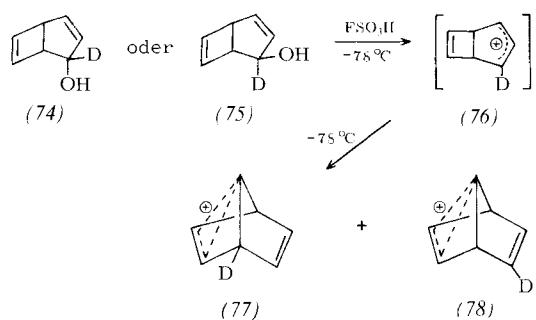
Es wird vorgeschlagen, daß bei dieser entarteten Umlagerung zuerst eine Ringverengung zum Bicyclo[3.2.0]heptadienyl-Kation (27) und anschließend eine Ringerweiterung zum 7-Norbornadienyl-Kation (13) eintritt. Für das markierte Ion (71) würde dies bedeuten, daß sich die gebundene Vinylgruppe Schritt für Schritt um den fünfgliedrigen Ring von (73) bewegt.



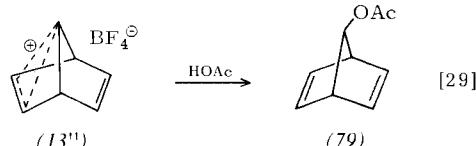
Eine Stütze findet diese Vorstellung in den NMR-Spektren der Ionen aus den deuterierten *cis*- und *trans*-Bicyclo[3.2.0]heptadienolen (74) und (75).



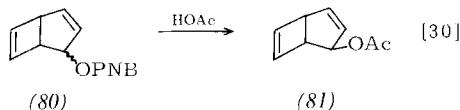
Die Alkohole wurden jeweils in Fluoroschwefelsäure bei -78°C gelöst und innerhalb 120 s spektroskopisch untersucht. Die NMR-Spektren beider Ansätze zeigten nur die Signale der Ionen (77) und (78); das Ion (76) ließ sich überhaupt nicht nachweisen.



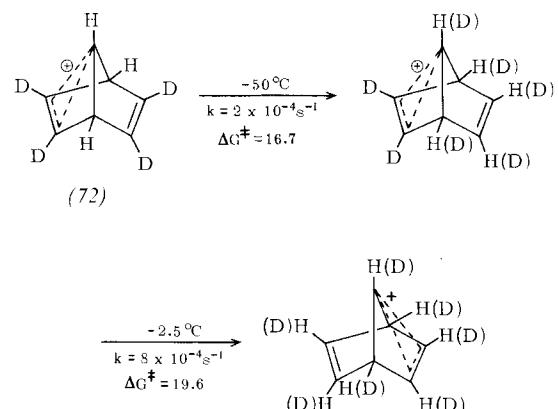
Diese Ergebnisse sind mit einem Prozeß im Einklang, bei dem das primär gebildete Kation mit [3.2.0]-Ringsystem sich in ein Kation mit [2.2.1]-Ringsystem umlagert. Beide Kohlenstoffatome der Vinylfunktion des Cyclobuten-Rings werden dabei unter 1,2-Verschiebung in die gebundene Vinylgruppe in (77) und (78) überführt. Solvolytiert man in Lösungsmitteln, in denen die Lebensdauer von Carboniumionen wesentlich geringer ist als in Fluoroschwefelsäure, dann treten weder Ringerweiterung noch Ringverengung ein.



[29] P. R. Story u. M. Saunders, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4876 (1962).

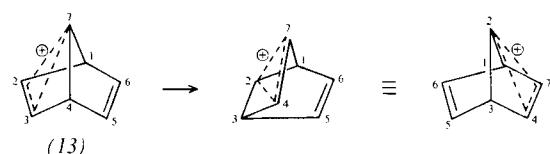


Beim 7-Norbornadienyl-Kation (13) findet auch eine langsamere Umlagerung statt, bei der die beiden Vinylgruppen gleichwertig werden^[31]. Dieses Gleichgewicht zwischen den gebundenen und ungebundenen Vinylgruppen in (13) wurde durch NMR-Spektroskopie des Kations (72) bei höheren Temperaturen beobachtet. Bei -50°C trägt das Kation (72) ein Deuteriumatom an beiden Positionen der gebundenen Vinylgruppe, aber nur $\frac{2}{3}$ eines Deuteriumatoms an den beiden Positionen der ungebundenen Vinylgruppe, da hier die Deuteriumatome über die fünf an der Umlagerung beteiligten Kohlenstoffatome verteilt werden. Bei etwa 0°C wird ein Proton in die Positionen der gebundenen Vinylgruppe eingebaut; die Signale der gebundenen und ungebundenen Vinylgruppen werden annähernd gleich stark.



Dieser zweite Umlagerungsprozeß benötigt 3 kcal/mol mehr Aktivierungsenergie als der erste Prozeß. In Verbindung mit der schnelleren entarteten Umlagerung über fünf Kohlenstoffatome können alle sieben Kohlenstoffatome des 7-Norbornadienyl-Kations „gemischt“ werden, und man erhält damit eine vollständige Kohlenstoffentartung. Dieser zweite Prozeß könnte durch ein Umklappen der Brücke hervorgerufen werden. Die freie Aktivierungsenergie von 19.6 kcal/mol bildet eine untere Grenze für die Energiebarriere bei diesem Prozeß.

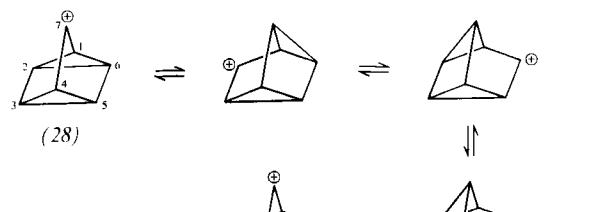
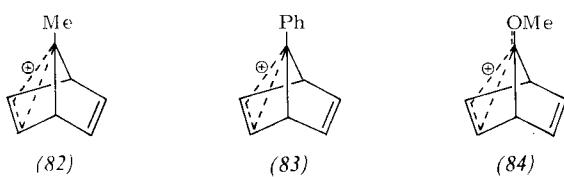
Auch z.B. durch 1,2-Verschiebung eines ungebundenen Vinylkohlenstoffatoms wäre eine Äquilibrierung zwischen den beiden Vinylgruppen in (13) möglich. Um die Hypothesen zu prüfen, wurden einige in 7-Stellung substituierte Norbornadienyl-Kationen untersucht. Das NMR-Spektrum des 7-Methyl-norbornadienyl-Kations (82)^[31] in Fluoroschwefelsäure bei -45°C deutete auf ein unsymmetrisches Ion.



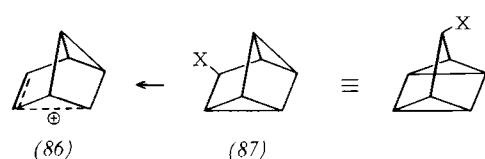
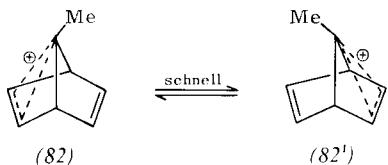
[30] P. R. Story, 13. Annu. Rep. Res. sponsored by The Petroleum Research Fund, 1968, S. 181.

[31] M. Brookhart, R. K. Lustgarten u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6352 (1967).

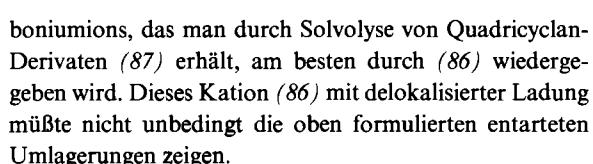
Mit steigender Temperatur verbreiterten sich die Signale der Vinylgruppen und koaleszierten schließlich bei $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dagegen blieb das Signal der Methylgruppe scharf, und das Signal des am Brückenkopfatom gebundenen Wasserstoffs



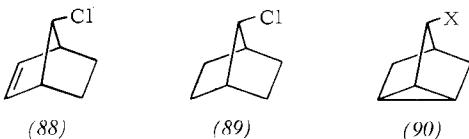
ging in ein scharfes Pentett über. Damit konnte gezeigt werden, daß nur die Umgebungen der Vinylgruppen gleichwertig wurden. Dies muß auf dem Umklappen der Brücke beruhen.



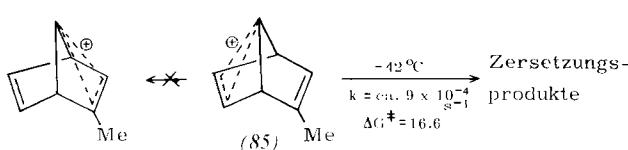
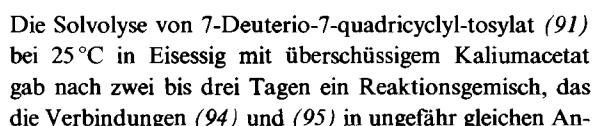
Dieser Prozeß läuft bei -14°C mit einer Geschwindigkeitskonstante von 189 s^{-1} und einer Freien Aktivierungsenergie von 12.4 kcal/mol ab. In der Annahme, daß Phenyl- und Methoxygruppen eine positive Ladung besser unterbringen können und damit ein symmetrisches Kation besser stabilisieren als ein unsymmetrisches^[32], wurden das 7-Phenyl-norbornadienyl-Kation (83) und das 7-Methoxy-norbornadienyl-Kation (84) untersucht. Bei beiden Kationen besteht schon bei -100°C kein Unterschied mehr zwischen den vier Vinylprotonen. Aus der chemischen Verschiebung der Wasserstoffatome am Phenylkern wurde geschlossen, daß die Phenylgruppe kaum positive Ladung aufnimmt. Daraus wurde gefolgert, daß das Kation (83) am besten in der unsymmetrischen Form dargestellt wird, wobei die Brücke aber sehr schnell mit einer Energiebarriere von weniger als 7.6 kcal/mol umklappen kann. Neuere Arbeiten am 2-Methyl-7-norbornadienyl-Kation (85) zeigen, daß dieses Umklappen der Brücke jedoch nicht mehr günstig ist, wenn eine der beiden Vinylgruppen einen Substituenten trägt^[33]. So zersetzt sich das Kation (85), ehe es zum Umklappen der Brücke kommt.



Die Struktur (86) wurde zunächst vorgeschlagen, um die bemerkenswerte Reaktivität von Quadricyclan-Derivaten zu erklären [34, 35]. So reagiert 7-Quadricyclchlorid (87), X = Cl, nur 100-mal langsamer als *anti*-7-Norbornenylchlorid (88) und 10^9 -mal so schnell wie 7-Norbornylchlorid (89). Weiterhin sind Derivate des Quadricyclans nur 30- bis 40-mal reaktiver als die entsprechenden Derivate des Nortricyclans (90), das nur einen Cyclopropan-



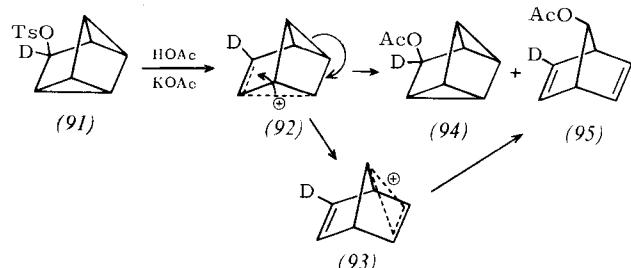
Ring enthält [34]. Anscheinend kann man die Auswirkung des zweiten Cyclopropan-Ringes vernachlässigen. Das erinnert an das Verhalten des 7-Norbornadienyl-Kations, bei dem nur eine CC-Doppelbindung an der Umlagerung teilnimmt [31].



3.3.3. Das Quadricycl- oder 7-Tetracyclo-[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]heptyl-Kation

Beim Quadricycl-Kation (28) besteht die Möglichkeit zu vollständiger Kohlenstoff-Entartung, falls kontinuierlich Cyclopropylcarbinyl-Cyclopropylcarbinyl-Umlagerungen stattfinden.

Ein solcher Prozeß zieht beide Cyclopropan-Ringe in Mitleidenschaft; die positive Ladung kann dabei über sämtliche Kohlenstoffatome verteilt werden. Jedoch gibt es heute Beweise, daß die Struktur des intermediären Car-



teilen enthielt^[36]. Massen- und NMR-Spektren zeigten, daß sowohl Quadricyclacetat (94) als auch 7-Norbornadienylacetat (95) ein Deuteriumatom enthielten.

[34] H. G. Richey jr. u. N. C. Buckley, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3057 (1963).

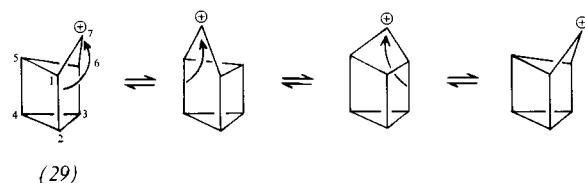
[35] P. R. Story u. S. R. Fahrenholz, J. Amer. Chem. Soc. 86, 527 (1964).

[36] P. R. Story u. S. R. Fahrenholz, J. Amer. Chem. Soc. 88, 374 (1966).

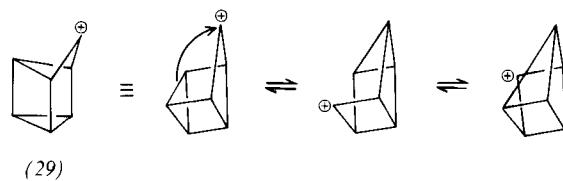
Da die Wasserstoffatome des Quadricycl-Kations also nicht durch Umlagerung über das Ion verteilt werden, kann man eine Struktur mit einer delokalisierten positiven Ladung an zwei oder mehreren gleichwertigen Kohlenstoffatomen ausschließen. Dies zeigt, daß das Quadricycl-Kation nicht entartet ist und daß die Quadricycl-Kationen (92) und die Norbornadienyl-Kationen (93) ineinander überführt werden können. Offenbar verläuft die Umlagerung von (92) in (93) und schließlich in (95) in hohem Maße stereospezifisch.

3.3.4. Das Homoprismyl- oder 7-Tetracyclo-[3.2.0^{2,4}.0^{3,6}]heptyl-Kation

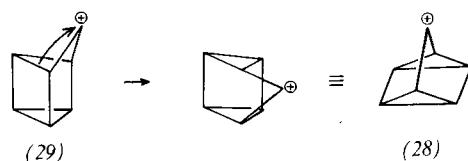
Das Homoprismyl-Kation (29) ist noch nicht auf potentielle Entartung untersucht worden. Formal sollten mehrere Umlagerungsprozesse möglich sein. Einmal könnte das Kation durch Wagner-Meerwein-Umlagerungen zu einer unvollständigen Kohlenstoff-Entartung gelangen,



bei der die vier Kohlenstoffatome des Cyclobutan-Rings, der die positive Ladung trägt, gleichwertig werden. Daneben ist eine unvollständige Kohlenstoff-Entartung möglich, wenn am Cyclopropan-Ring in einer Homocyclopropylcarbinyl-Umlagerung die positive Ladung über drei Kohlenstoffatome verteilt wird.



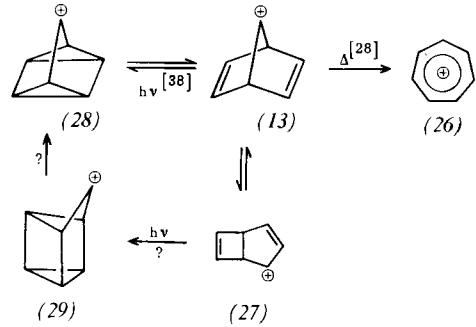
In Verbindung mit der Wagner-Meerwein-Umlagerung führte dieser Prozeß zu vollständiger Entartung, bei der die Ladung über alle sieben Kohlenstoffatome verteilt wird. Dem Kation (29) steht aber noch eine dritte Um-



lagerungsmöglichkeit offen: Durch Teilnahme des (ungeladenen) Cyclobutan-Rings würde das Homoprismyl-Ringsystem zerstört werden und in das Quadricycl-Ringsystem (28) übergehen.

Diese Umlagerung zeigt auch die Verwandtschaft zwischen dem Homoprismyl-Kation und den anderen Kationen der C₇H₇⁺-Reihe. Außerdem könnte man sich zumindest theoretisch vorstellen, daß das Homoprismyl-Kation (29)

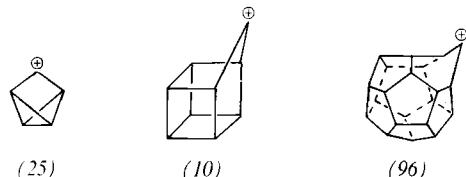
durch intramolekulare photochemische Cycloaddition aus dem Bicyclo[3.2.0]heptadienyl-Kation (27) entstanden ist [37].



3.4. Die C₉H₉⁺-Ionen

3.4.1. Das 9-Homocubyl- oder 9-Pentacyclo[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]nonyl-Kation

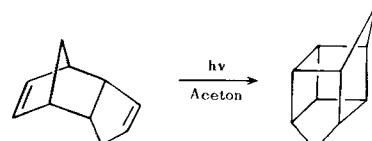
Innerhalb der C₉H₉⁺-Gruppe der potentiell entarteten Carboniumionen ist das 9-Homocubyl-Kation (10) eines der interessantesten. Dieses Kation sowie das Homotetrahedryl-Kation (25) (s. Abschnitt 3.2) und das Homododekahedryl-Kation (96) gehören in die homologe Reihe



der Ionen, die sich von regulären Polyedern ableiten. Alle drei Ionen können durch 1,2-Kohlenstoff-Verschiebung vollständig entartet werden. Da alle CH-Einheiten ihre Plätze miteinander tauschen können, werden alle Kohlenstoff- und Wasserstoffatome gleichwertig. Das Homododekahedryl-Kation (96) ist noch nicht untersucht worden. Die Synthese des Dodekahedrans, von dem es sich ableitet, steht noch aus.

Untersuchungen an den Smith, Kline and French Laboratories und an der Princeton University zeigten, daß die vorhergesagte Entartung des 9-Homocubyl-Kations (10) unter Solvolysebedingungen erreicht werden kann [38]. Die Entartung konnte nachgewiesen werden, indem man das deuterierte Tosylat (102) solvolysierte und die Verteilung der Deuteriumatome in den Reaktionsprodukten untersuchte. Die wesentlichen Schritte zur Darstellung von (102) bestanden in einer photochemischen Cycloaddition von (98) an (99) und einer Reduktion des Homocubanons (100) zu (101) mit Lithiumtetra-deuteroaluminat. Im

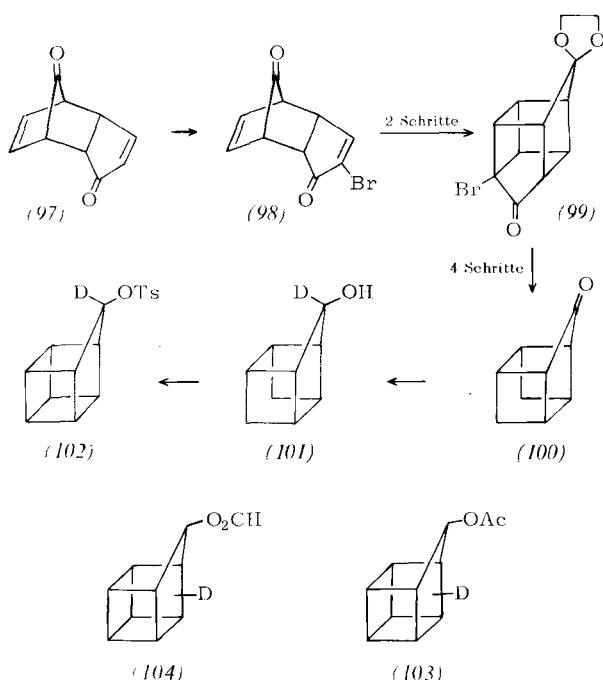
[37] Eine analoge Reaktion ist die photosensibilisierte intramolekulare Cyclisierung des Dicyclopentadiens zum Pentacyclo-



[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}]decan; vgl. G. O. Schenck u. R. Steinmetz, Chem. Ber. 96, 520 (1963).

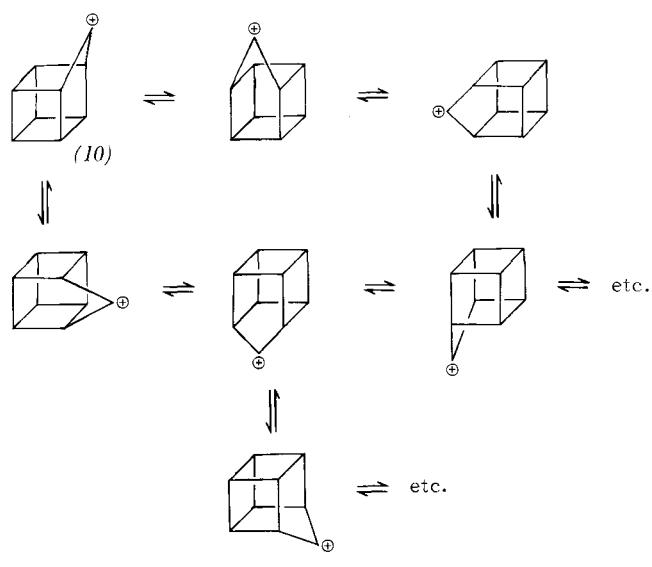
[38] Die photochemische Überführung von Norbornadien in Quadricyclen gelang ebenfalls; vgl. W. G. Dauben u. R. L. Cargill, Tetrahedron 15, 197 (1961); G. S. Hammond, N. J. Turro u. A. Fischer, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4674 (1961).

NMR-Spektrum tritt im wesentlichen kein Signal eines Protons an C-9 auf. Durch dieses Signal konnte der Verlauf der Umlagerung verfolgt werden. Die Solvolyse des deuterierten 9-Homocubyl-tosylats (102) in Ameisensäure



und Essigsäure entspricht recht gut einer Reaktion erster Ordnung. In beiden Fällen wurden nur 9-Homocubyl-formiat (103) bzw. 9-Homocubyl-acetat (104) isoliert, in denen die Markierung über das ganze Molekül verteilt ist. Da die Geschwindigkeitskonstante der Acetolyse bei 25 °C 400-mal größer war als man es nach der Carbonylfrequenz von (100) erwartete, kann man annehmen, daß das Homocubyl-Kation (10) eine überbrückte Struktur hat, d.h. nichtklassisch stabilisiert ist.

Zwei Vorstellungen bieten sich an, um die Verteilung der Deuteriumatome in (10) zu erklären. Einmal ist ein stereospezifischer Prozeß möglich. Daran würden sich Ionen beteiligen, die entweder überbrückt sind oder bei denen sich schnell ein Gleichgewicht einstellt. Unter der



Die bei beiden Möglichkeiten erwartete Verteilung der Markierung ist in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4. Deuteriumgehalt an C-9 im Homocubylsystem als Funktion der Anzahl der 1,2-Umlagerungen (nach [23]).

	Anzahl der Umlagerungen								
	1	2	3	4	5	6	7	8	∞
% D an C-9, stereospez. Prozeß	50	37.5	31.3	27.3	24.8	23.1	22.1	21.4	20.0
% D an C-9, nicht stereospez. Prozeß	50	37.5	31.3	27.0	23.7	21.2	19.3	17.7	11.1

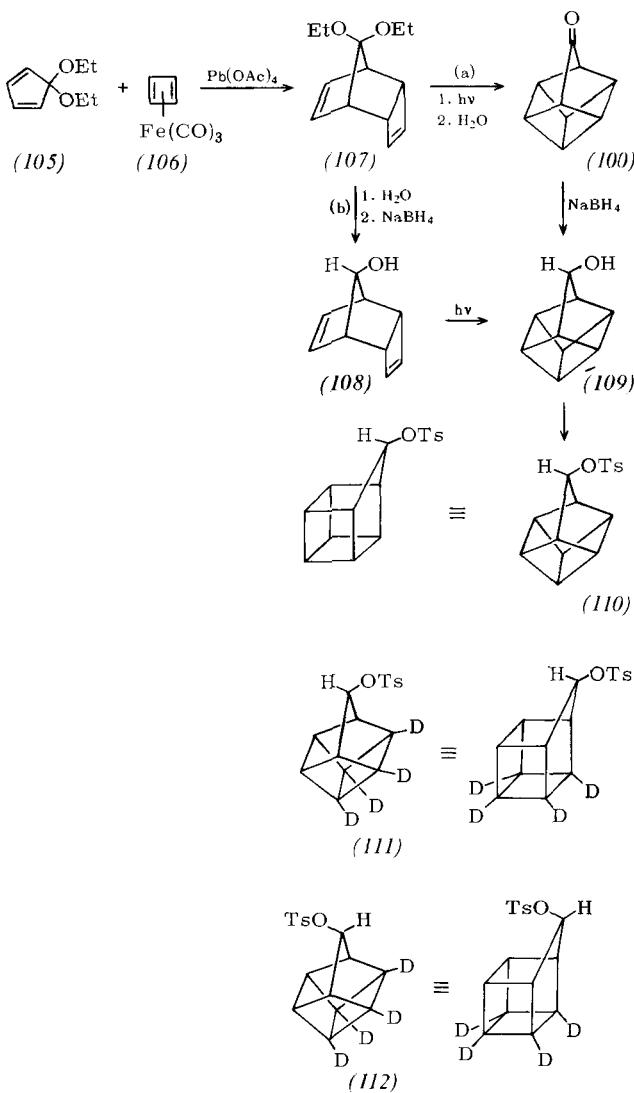
Bei der Solvolyse in gepufferter Essigsäure bei 125 °C verbleiben nach mehr als zehn Halbwertszeiten 36% des Deuteriums an C-9; in ungepufferter Essigsäure sind es 22.5%. Hier fanden also mindestens fünf Umlagerungen statt. In siedender ungepufferter Ameisensäure bleiben nur 10% des Deuteriums an C-9, während sich die restlichen 90% über das gesamte Molekül ausbreiten. Dieser Vorversuch zur Formolyse zeigt also, daß man beim Homocubyl-Kation (10) vollständige Entartung erreichen kann. Allerdings konnten die Ergebnisse nicht reproduziert werden [39].

Pettit und Barborak bestätigten diese Ergebnisse [40]. Um zu zeigen, daß das Homocubyl-Kation (10) in Essigsäure zunächst einige stereospezifische entartete Umlagerungen erleidet, ehe es in das Acetat übergeht, beschritten sie einen anderen Syntheseweg und wendeten auch ein anderes Isotopenmarkierungsmuster an. Das 9-Homocubyl-tosylat (110) wurde auf den Wegen a und b hergestellt. Ersatz von (106) durch Perdeuterio-cyclobutadien-tricarbonyl-eisen lieferte ein Tetradeuterierderivat von (110). Während Weg a gleiche Mengen der Tosylate (111) und (112) lieferte, gab Weg b (111) als einziges Isomeres. Bei 120 °C wurde nun einmal die Verbindung (111), dann das Gemisch aus (111) und (112) 30 Stunden in Essigsäure solvolytiert und das Reaktionsgemisch aus Acetaten und nicht umgesetzten Tosylaten aufgearbeitet. Der Deuteriumgehalt an C-9 sollte Aufschluß über das Ausmaß der Umlagerung und über die Stereospezifität geben.

[39] W. G. Dauben, persönliche Mitteilung.

[40] J. C. Barborak u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3080 (1967).

Wenn ein stereospezifischer Prozeß abläuft, bei dem das Kohlenstoffatom *trans* zur Austrittsgruppe mehrmals wandert, kann bei (112) kein Deuterium an C-9 gelangen, so daß das Produkt aus (111) an dieser Stelle doppelt soviel Deuterium wie das Produkt aus dem Gemisch von (111) und (112) enthalten sollte. Bei einem nicht-stereo-



spezifischen Prozeß sollten beide Reaktionsprodukte gleich viel Deuterium an C-9 aufweisen. Da das Acetat aus (111) 26.1% und das Acetat aus (111) und (112) 12.3% Deuterium an C-9 zeigte, scheint die Umlagerung unter diesen Bedingungen stereospezifisch zu sein. Aus Tabelle 5 geht hervor, daß bei der Solvolyse annähernd vier Wagner-Meerwein-Umlagerungen stattgefunden haben.

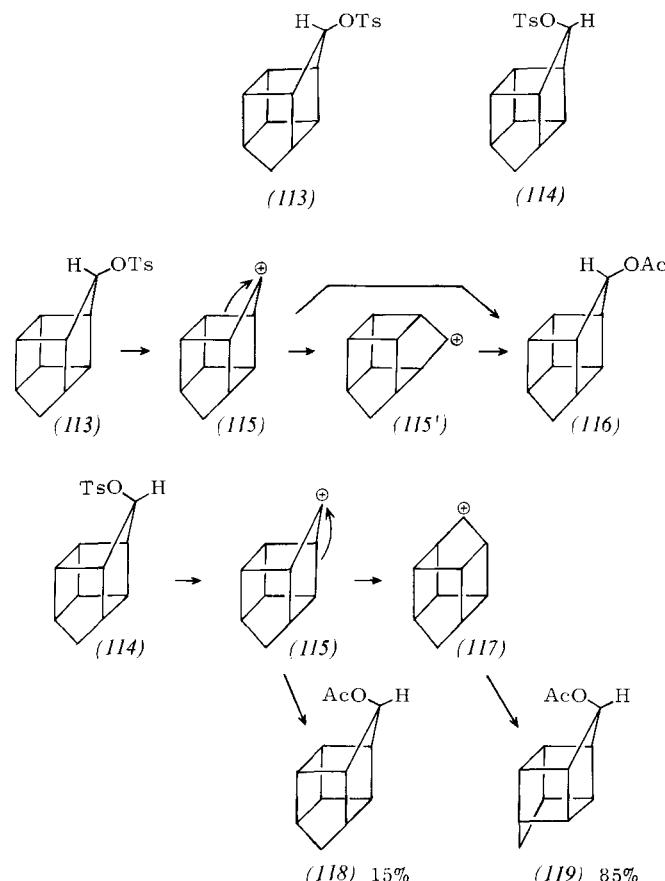
Tabelle 5. Deuteriumgehalt an C-9 als Funktion der 1,2-Umlagerung bei (111) (nach [40]).

Anzahl der 1,2-Umlagerungen	1	1	2	3	4	5	6	7
% D an C-9	0	0	21.9	21.9	28.1	32.2	35.0	40.0
% D an C-9	9	0	12.5	21.9	28.1	32.2	35.0	40.0

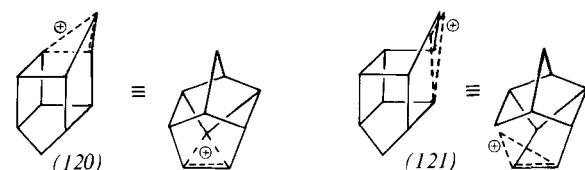
Diese Ergebnisse stimmen gut mit denen aus den Smith, Kline and French Laboratories und der Princeton University überein. Bei der Untersuchung der aus den Reaktionsgemischen zurückgewonnenen Tosylate fand man jedoch, daß sie an C-9 mehr Deuterium enthielten als die Acetate. Auch hier zeigte das Tosylat aus der Reaktion

von (111) etwa den doppelten Deuteriumgehalt an C-9 wie die Tosylate aus dem Gemisch von (111) und (112). Es muß also eine stereospezifische Umlagerung durch eine innere Rückreaktion des Tosylat-Ionenpaares stattgefunden haben. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zum Ergebnis der ersten Arbeitsgruppe, die angab, daß wenigstens bei der Formolyse nicht alle Schritte stereospezifisch sind.

Auch die Solvolyse der Bishomocubyl-tosylate (113) und (114) ist von Interesse, da ihre Kationen sich ähnlich umlagern wie das Homocubyl-Kation (10) [41]. Hier bringt die Wanderung der zweiten Methylenbrücke den Nachweis für die Umlagerungen. Bei der Solvolyse mit ungepufferter Essigsäure lieferten (113) und (114) als Haupt-



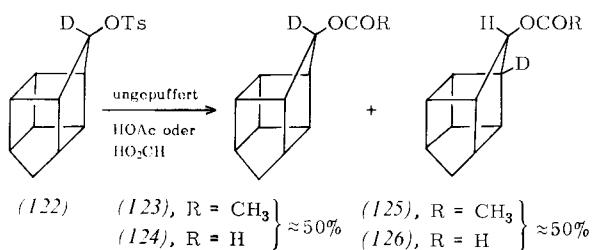
produkte (116) und (119), die durch eine 1,2-Alkyl-Verschiebung über (115) nach (115') und (117) mit anschließender Substitution unter Erhaltung der Konfiguration entstanden sein könnten. Auch die Vorstellung, daß die überbrückten Carboniumionen (120) und (121) bei der



Solvolyse von (113) bzw. (114) auftreten, erklärt die Ergebnisse. Neuere Versuche am deuterierten Tosylat (122) sprechen dafür, daß die Solvolyse von (113) entweder über das überbrückte Ion (120) oder über zwei ihm gleich-

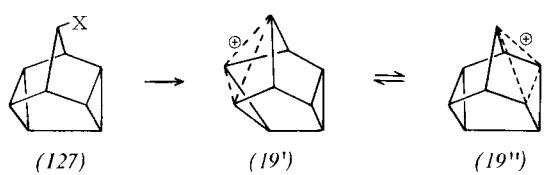
[41] W. L. Dilling u. C. E. Reineke, Tetrahedron Lett. 1967, 2547.

wertige klassische Ionenpaare verläuft, die schnell äquilibrieren^[42]. Das Bishomocubyl-System verhält sich bei der Solvolyse analog wie das Homocubyl-System.

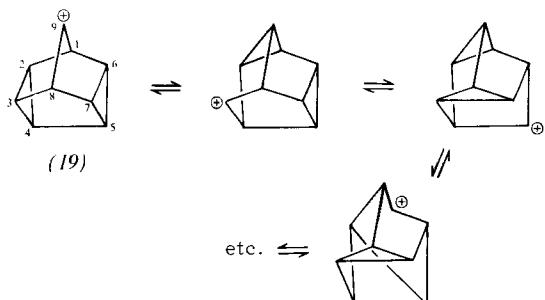


3.4.2. Das 9-Pentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}]nonyl-Kation

Das 9-Pentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}]nonyl-Kation (19) ist ein weiteres Mitglied der C₉H₉⁺-Gruppe, dessen besondere strukturelle und symmetrische Eigenschaften zu mehrfacher Kohlenstoff-Entartung führen könnten. Durch Solvolyse von (127) erhält man das Kation (19'). Es ist ein Analogon des *cis*-3-Bicyclo[3.1.0]hexyl-Kations^[43] (vgl. Abschnitt 4.7) und sollte imstande sein, durch Homocyclopropylcarbinyl-Umlagerung [(127 → (19')]] dreifach zu entarten. Daneben besteht die Möglichkeit, daß es sich durch Umlappen der Brücke umlagert, wobei ein mit dem Original identisches Kation entstünde. Laufen beide Prozesse gleichzeitig ab, dann würden alle Positionen gleichwertig werden. Als Alternative kann man sich die vollständige Entartung von (19) durch schrittweise



fach zu entarten. Daneben besteht die Möglichkeit, daß es sich durch Umlappen der Brücke umlagert, wobei ein mit dem Original identisches Kation entstünde. Laufen beide Prozesse gleichzeitig ab, dann würden alle Positionen gleichwertig werden. Als Alternative kann man sich die vollständige Entartung von (19) durch schrittweise



Verschiebungen der CC-Bindungen vom Cyclopropan-Ring aus vorstellen. Alle Ionen, die dabei entstehen würden, wären identisch.

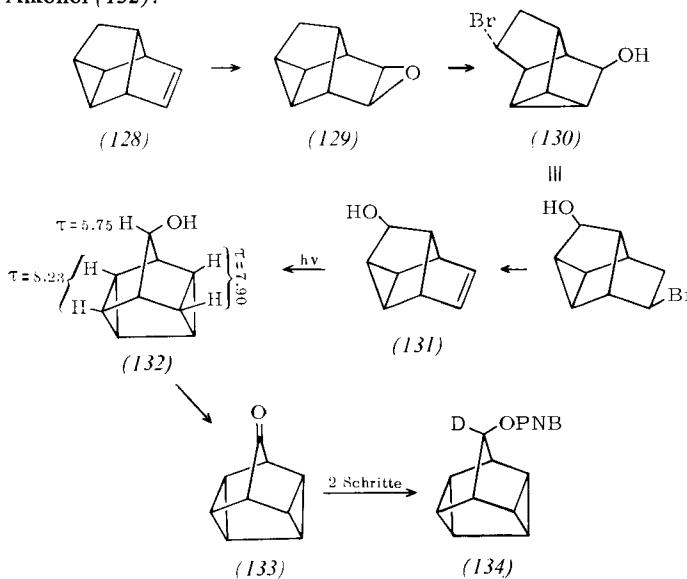
Vor kurzem synthetisierten Coates und Kilpatrick den *p*-Nitrobenzoësäureester des 9-Deuterio-pentacyclo-[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}]nonan-9-ols (134) und untersuchten seine Solvolyse^[44]. Die wichtigsten Syntheseschritte waren die säurekatalysierte Umlagerung des Epoxids zum Brom-

[42] W. L. Dilling, R. A. Plepys u. R. D. Kroening, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3404 (1969).

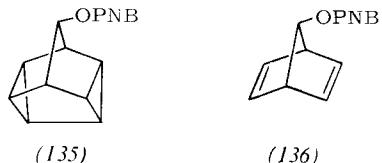
[43] S. Winstein, E. C. Friedrich, R. Baker u. Y. Lin, Tetrahedron Suppl. 8 [II], 621 (1966), und dort zit. Lit.

[44] R. M. Coates u. J. L. Kirkpatrick, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4162 (1968); 92, 4883 (1970).

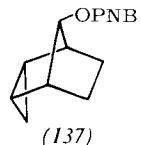
hydrin (130) und die photochemische Valenzisomerisierung des tetracyclischen Alkohols zum pentacyclischen Alkohol (132).



Die Hydrolyse des unmarkierten *p*-Nitrobenzoësäureesters (135) in 65-proz. wäßrigem Aceton bei 125°C verläuft als Reaktion erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante von $7.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Unter den gleichen Bedingungen hydrolysiert der *p*-Nitrobenzoësäureester des 7-Norbornadienols (136) mit einer Geschwindigkeitskonstante von $5.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ebenfalls in einer Reaktion erster Ordnung^[45]. Das Verhältnis $k_1(135)/k_2(136)$ beträgt 0.12^[16].



Da (132) das Hauptprodukt ist, kann diese beträchtliche Geschwindigkeitserhöhung nicht auf eine Spannungsverminderung durch Öffnen des Cyclopropan-Rings zurückzuführen sein. Wahrscheinlich beruht die Beschleunigung auf der Geometrie dieses Systems, die im Übergangszustand der Solvolyse für eine Homocyclopropylcarbinyl-Umlagerung besonders günstig ist. Diese Hypothese war schon früher für den *p*-Nitrobenzoësäureester des *endo*-*anti*-8-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octanols (137) aufgestellt worden, der ungefähr 80-mal schneller hydrolysiert als (135)^[16].



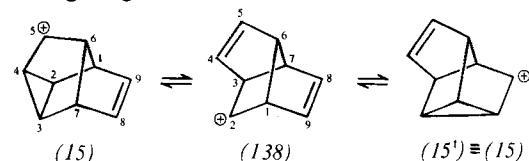
Die Solvolyse von (134) über vier bis fünf Halbwertszeiten lieferte (132) zurück, dessen ¹H-NMR-Spektrum wieder die Absorption eines Protons an C-9 erkennen ließ. Das Ausmaß der Deuteriumwanderung wurde durch ¹H-NMR-Spektren des deuterierten und nicht deuterierten Produktes bestimmt. Im NMR-Spektrum der deuterierten Verbindung treten zwei Signale bei $\tau = 5.8$ und $\tau = 8.2$

[45] S. Winstein u. C. Ordronneau, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2084 (1960).

im Verhältnis 1 : 2.05 auf. Demnach bleibt ein Drittel der Markierung an C-9, und zwei Drittel werden auf zwei andere, gleichwertige Stellen verteilt. Die quantitative Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von (132) zeigte dementsprechend auch 0.67 Protonen an C-9. Ebenso verkleinerte sich das Signal bei $\tau = 8.2$ flächenmäßig von 2 auf 1.3 Protonen, während das übrige Spektrum im wesentlichen unverändert blieb. Diese Ergebnisse reichen aus, um das dreifach entartete Carboniumion (19') als Zwischenzustand nachzuweisen. Umlagerungen unter Teilnahme des zweiten Cyclopropan-Rings treten bei diesen Bedingungen nicht auf.

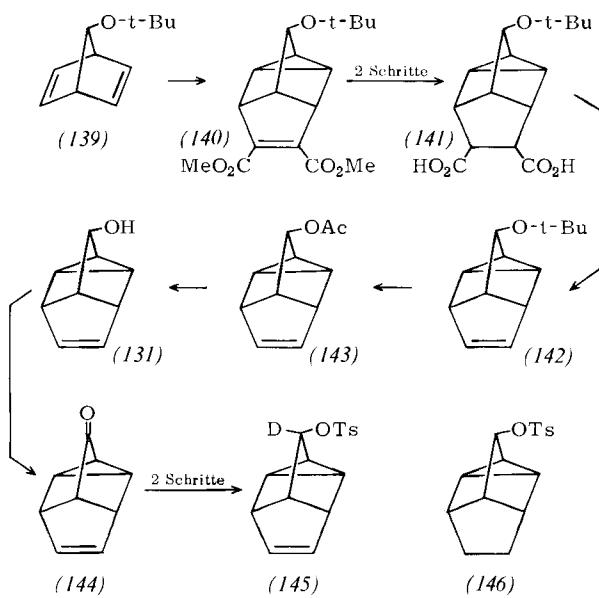
3.4.3. Das Tetracyclo[4.3.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-5-yl-Kation

Das Tetracyclo[4.3.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-5-yl-Kation (15) ist durch Kombination von Cyclopropylcarbinyl- und Homoallyl-Umlagerungen zu unvollständiger Kohlenstoff-Entartung fähig.



Die Umlagerung von (15) in das Ion (138) ist leicht einzusehen. (138) hat eine C_2 -Symmetriechse durch C-2 und den Mittelpunkt der C-6 – C-7-Bindung und sollte durch eine Homoallyl-Umlagerung in (15') oder wieder in (15) übergehen. Da C-4, C-5, C-8 und C-9 gleichwertig sind, sollte ein Deuteriumatom an C-5 durch ständige Wiederholung dieses Vorganges über diese vier Kohlenstoffatome verteilt werden. Die Kohlenstoffatome am inneren fünfgliedrigen Ring, C-1, C-2, C-3, C-6 und C-7, würden in einem solchen Prozeß zwar auch gleichwertig, blieben aber unmarkiert.

Schleyer und Leone untersuchten als erste dieses Kation (15) [46]. Die wichtigsten Schritte ihrer Synthese sind die Homo-Diels-Alder-Reaktion von Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester mit (139) zu (140), bei der das gewünschte



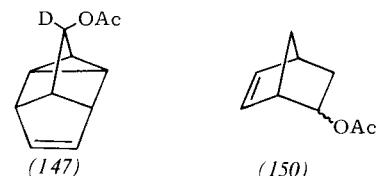
[46] P. von R. Schleyer u. R. E. Leone, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4164 (1968).

tetracyclische System gebildet wird sowie die saure Spaltung des tert.-Butyläthers (142) zum Acetat (143). Der Alkohol (131) wurde unabhängig von Coates und Kilpatrick synthetisiert (vgl. Abschnitt 3.4.2) [44]. Für Vergleichszwecke wurde auch das hydrierte System (146) hergestellt.

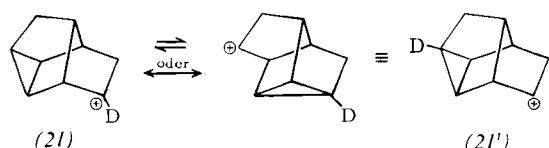
Die Solvolysen von (145) in mit überschüssigem Natriumacetat gepufferter Essigsäure bei 110°C lieferte nach drei Stunden (das sind über zehn Halbwertzeiten) das 5-Deuterio-acetat (147) als einziges Produkt. Eine Verteilung der Deuteriumatome fand nicht statt. Da sich ungepufferte Essigsäure oder Ameisensäure an die Doppelbindung addieren, konnte die Solvolysen nicht unter diesen drastischen Bedingungen durchgeführt werden. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Acetolyse des undeuterierten Tosylats (148), des gesättigten Derivats (146) und des Nortricyclitosylats (149) zusammengefaßt.

Tabelle 6. Acetolyse von (148), (146) und (149) (nach [46]).

Verbindung	(148)	(146)	(149)
k (s^{-1}) (75°C)	1.85×10^{-4}	7.38×10^{-3}	1.62×10^{-3}
k_{rel}	0.11	4.6	1.0
v_{CO} (cm^{-1})	1755	—	1762



Es war dabei überraschend, daß die Solvolysen des Nortricyclitosylats (149) auch teilweise ein umgelagertes Produkt, nämlich Norborn-2-en-5-yl-acetat (150), lieferte [47]. Auch zeigten Freeman und Balls, daß sich das verwandte 8-Tetracyclo[4.3.0^{2,4}.0^{3,7}]nonyl-Kation (21)



leicht umlagert (vgl. Abschnitt 4.11 [48]). Da bei der Solvolysen von (145) keine Verteilung des Deuteriums stattfindet, kann der Übergang zu (138) mit anschließender Homoallyl-Umlagerung nicht begünstigt sein. Der Cyclopropan-Ring in (15) wird offenbar deshalb nicht geöffnet, weil die Brücke aus C-8 und C-9 im Norbornensystem zu einer größeren Spannung als im Nortricyclensystem führt. Die Solvolysegeschwindigkeit von (148) ist vielleicht deswegen geringer als die von (146), da hier der induktive und der

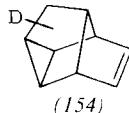
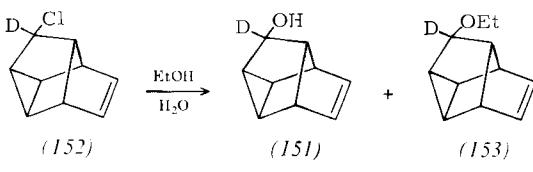
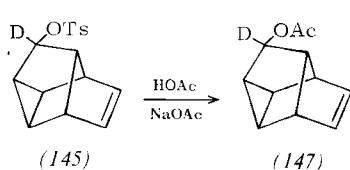
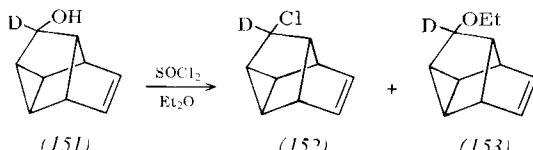
[47] S. J. Cristol, M. K. Seifert, D. W. Johnson u. J. B. Juvale, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3918 (1962).

[48] P. K. Freeman u. D. M. Balls, Tetrahedron Lett. 1967, 437; P. K. Freeman, D. M. Balls u. J. N. Blazevich, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2051 (1970).

sterische Effekt der CC-Doppelbindung eine Rolle spielen. Aus der Carbonylschwingung des Ketons (144) kann eine wesentliche Beschleunigung der Ionisierung von (148) abgeleitet werden, die man auf eine Cyclopropylcarbinyl-Delokalisierung zurückführen könnte.

Diese Ergebnisse am Kation (15) wurden durch eine Arbeit von Klumpp bestätigt [49]. Er stellte die tetracyclischen Verbindungen (151), (145) und (152) auf einem ähnlichen Weg wie Schleyer und Leone her. Die Solvolyse sollte zu einem entarteten Carbeniumion analog dem Kation (15) führen, jedoch wurde auch hier in keinem Fall ein Wandern der Markierung bemerkt. Nach Klumpp findet die Umlagerung deswegen nicht statt, weil für die Übertragung einer positiven Ladung auf zwei gleichwertige Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Konfigurationen im gleichen Molekül [(15) und (15')] eine zu hohe Aktivierungsenergie erforderlich ist.

Außerdem wurde die Verbindung (152) in ein Grignard-Reagens überführt, das zu (154) hydrolysiert wurde. Interessanterweise verteilen sich hierbei etwa 35% des Deuteriums auf C-8 und C-9. Es wird derzeit versucht, dieses Resultat zu deuten.

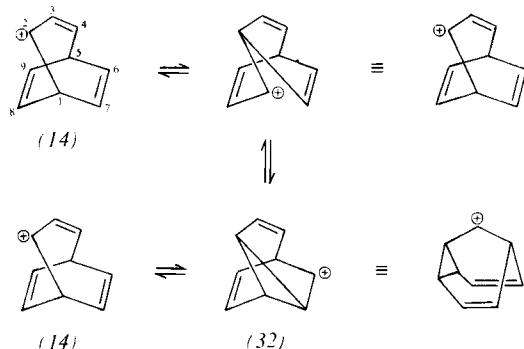


Die Ergebnisse beider Autoren zeigen, daß das Tetracyclo-[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-5-yl-Kation (15) nicht entartet ist, obwohl es Möglichkeiten für eine entartete Umlagerung hat. Es mag von Bedeutung sein, daß die Grignard-Verbindung aus diesem System umlagert, möglicherweise über ein Carbanion als Zwischenstufe. Weitere Untersuchungen über diese Möglichkeit zur Verteilung der Deutériumatome sind notwendig.

3.4.4. Das Bicyclo[3.2.2]nona-3,6,8-trien-2-yl-Kation

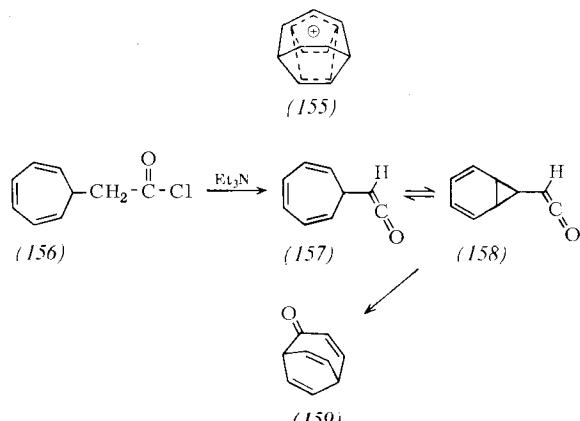
Das Bicyclo[3.2.2]nona-3,6,8-trien-2-yl-Kation (14) ist ein Vinylloges des 7-Norbornadienyl-Kations. Eine Entartung könnte über eine 1,2-Vinyl-Verschiebung oder

über das äquivalente homoallylische Barbaralyl-Kation (32) zustandekommen. Jede dieser Umlagerungen würde in Verbindung mit einer Allyl-Resonanz (die die positive Ladung zwischen C-2 und C-4 delokalisierte) das De-

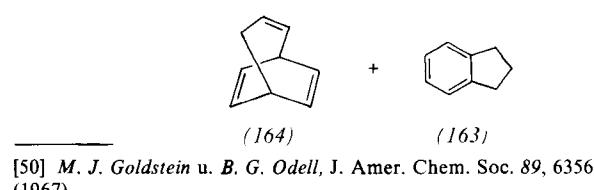
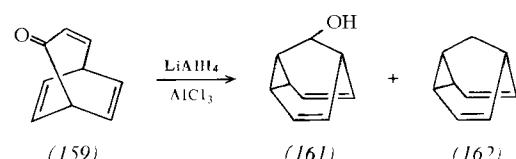
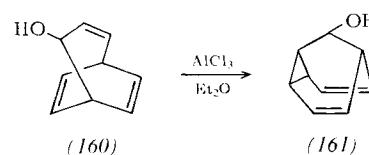


teriumatom an C-2 schließlich auf alle neun Kohlenstoffatome des Ions verteilen.

Goldstein und Odell prüften, ob das Kation (14) als „Bicyclotropylium“-Ion (155) mit sechs Elektronen außergewöhnlich stabil oder instabil ist [50]. Dazu war zunächst die Synthese eines Bicyclo[3.2.2]nona-3,6,8-trien-2-ons (159) notwendig. Die Reduktion von (159) gab das Bi-



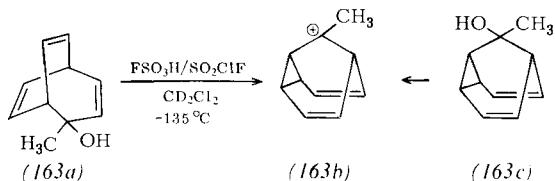
cyclo[3.2.2]nona-3,6,8-trien-2-ol (160), das mit einer ätherischen Aluminiumchlorid-Lösung in 58-proz. Ausbeute Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien-9-ol (161) (Barbaralol) gab. Auf ähnliche Weise entstanden durch Reduktion von



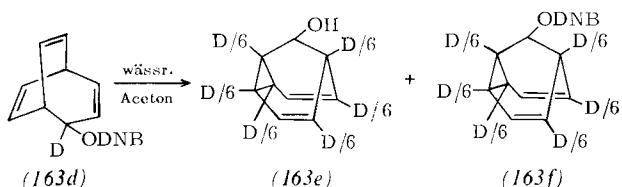
[50] M. J. Goldstein u. B. G. Odell, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6356 (1967).

(159) mit Lithiumtetrahydridoaluminat/Aluminiumchlorid 30% Barbaralol (161), 30% Barbaralen (162) und 13% Indan, aber kein Bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-trien (164). Diese Beobachtungen deuten nicht nur darauf hin, daß das Barbaralol-Skelett stabiler als das Bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-trien-Skelett ist, sondern daß auch das Barbaralyl-Kation (32) dem Bicyclononatrienyl-Kation (14) vorgezogen wird.

Eingehende Untersuchungen haben vor kurzem diese Folgerungen bestätigt. 2-Methyl-2-bicyclo[3.2.2]nona-3,6,8-trienol (163a), das sich leicht bei -135°C aus dem Ketton (159) darstellen läßt, gibt in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ das 9-Methyl-9-barbaralyl-Kation (163b); dieses Ion kann direkt aus (163c) erhalten werden^[50a, 50b]. Entsprechend geht (160) unter den gleichen Bedingungen in das 9-Barbaralyl-Kation (32) über^[50c] (zum Verhalten der Ionen (32) und (163b) siehe Abschnitt 3.4.7).



Zusätzliche Informationen erbringt die Solvolyse deuteron-markierten 2-Bicyclo[3.2.2]nona-3,6,8-trienyl-3,5-dinitrobenzoats (163d)^[50d] und -p-nitrobenzoats^[50e]. Aus (163d) werden nur das markierte Barbaralol (163e) und der markierte Ester (163f) erhalten; in beiden Produkten



hat sich die Deuteration im wesentlichen statistisch auf *sechs und nur sechs* der verfügbaren *neun* Positionen verteilt^[*]. Dies zeigt, daß die Umwandlung des Kations (14) in (32) kein einfacher, direkter Prozeß ist (zum Mechanismus siehe Abschnitt 3.4.7).

Die experimentellen Ergebnisse deuten an, daß dem Kation (14) keine ungewöhnliche Stabilität entsprechend der „bicycloaromatischen“ Formulierung (155) zukommt. Die Solvolysegeschwindigkeiten von 2-Bicyclo[3.2.2]nona-3,6,8-trienyl-Derivaten, z.B. (163d), sind nicht besonders hoch und vielleicht sogar niedriger als man das für allyl-substituierte Systeme erwarten sollte^[50d, 50e]. Goldstein konnte durch Orbitalsymmetrie-Überlegungen zeigen, daß das 2-Bicyclo[3.2.2]nonatrienyl-Kation (14) destabilisiert

[50a] P. Ahlberg, D. L. Harris u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2146 (1970).

[50b] P. Ahlberg, J. B. Grutzner, D. L. Harris u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3478 (1970).

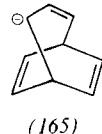
[50c] P. Ahlberg, D. L. Harris u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4454 (1970).

[50d] J. C. Barborak u. P. von R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3184 (1970).

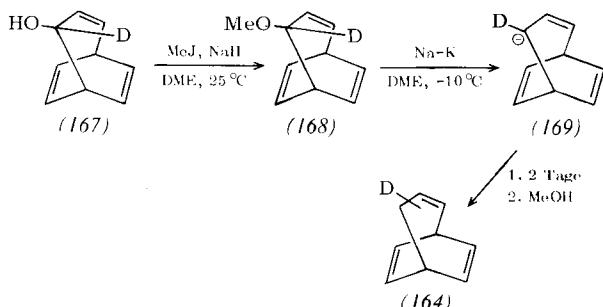
[50e] J. B. Grutzner u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3186 (1970).

[*] Man berücksichtige dabei, daß Barbaralyl-Derivate raschen entarteten Cope-Umlagerungen^[58] unterliegen, die zum Ausmaß der beobachteten Deuteriumvermischung in den Solvolyseprodukten (163e) und (163f) beitragen.

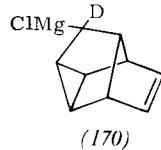
und *anti-bicycloaromatic*^[51], das entsprechende Anion (165) dagegen stabilisiert und *bicycloaromatic* sein sollte. Die experimentelle Bestätigung gelang Winstein und Grutzner, die das Anion (165) herstellten und NMR-spektroskopisch seine delokalisierte Struktur (166) bewiesen^[52].



In der Arbeit von Winstein und Grutzner war als weitere interessante Beobachtung enthalten, daß Vorversuche eine entartete Umlagerung aller neun Kohlenstoffatome im Anion (165) nahelegen^[52]. (167) wurde über (168) und (169) zu (164) umgesetzt, und bei diesem Kohlenwasserstoff (164) ließ sich eine im wesentlichen vollständige Verteilung der Deuteriumatome über alle Kohlenstoff-

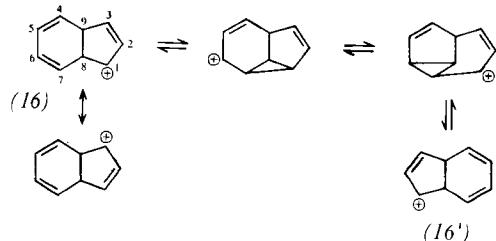


atome nachweisen. Das NMR-Spektrum von (169) dagegen zeigt unmittelbar nach seiner Darstellung keine Verteilung der Deuteriumatome. Diese Kohlenstoff-Entartung könnte wie im Kation (14) über eine Reihe von 1,2-Vinyl-Verschiebungen oder über ein Barbaralyl-Kation verlaufen. Diese Entartung, die noch weiter untersucht wird, deutet zusammen mit der Arbeit von Klumpp über die Umlagerung von (170) an, daß bei bestimmten potentiell entarteten kationischen Systemen die Anionen entarten, die Kationen aber nicht.



3.4.5. Das *cis*-8,9-Dihydro-1-indenyl-Kation

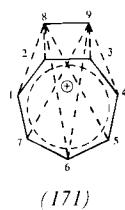
Beim *cis*-8,9-Dihydro-1-indenyl-Kation (16) könnte eine Homoallyl-Umlagerung mit anschließender Cyclopropylcarbinyl-Cyclopropylcarbinyl-Umlagerung zu einer Entartung führen. In Verbindung mit einer Allyl-Resonanz in (16) und (16') sollten die Atome C-1, C-2, C-3, C-4, C-5,



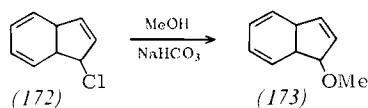
[51] M. J. Goldstein, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6357 (1967).

[52] J. B. Grutzner u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6562 (1968).

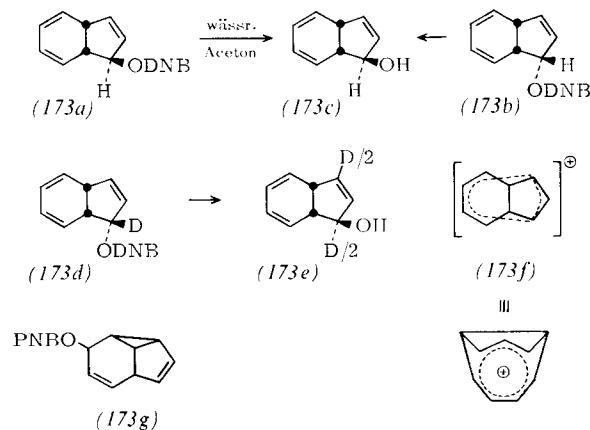
C-6 und C-7 gleichwertig werden. Die ionische Zwischenstufe (**171**) gibt diesen Zustand am besten wieder: Sieben gleichwertige Kohlenstoffatome bilden einen Ring in der Art eines Tropylium-Rings, und darüber rotiert eine Brücke aus zwei Kohlenstoffatomen.



Diese Voraussagen für das Kation (**16**) sind experimentell noch nicht vollständig geprüft worden. Die Methanolysen von 1-Chlor-8,9-dihydro-inden (**172**) führt zu 1-Methoxy-8,9-dihydro-inden (**173**)^[53]. Kürzlich wurde die Solvolyse



der *exo*- (**173a**)^[54a, 54b] und *endo*-Derivate (**173b**)^[54a] des 1-Hydroxy-*cis*-8,9-dihydro-indens untersucht. In wässrigem Aceton erhält man aus beiden Verbindungen 1-*exo*-Hydroxy-*cis*-8,9-dihydro-inden (**173c**). Das markierte (**173d**) lieferte unter den gleichen Bedingungen den Alkohol (**173e**), dessen Markierungsmuster auf keine andere Entartung des intermedienären Ions (**16**) als die aufgrund der Allyl-Resonanz erwartete schließen läßt^[54a].



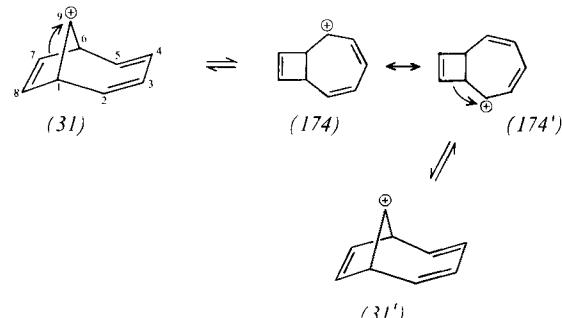
Besonders ergab sich kein Hinweis auf die Bildung des Bishomotropyliumions (**173f**) bei der Solvolyse, auch nicht bei der Solvolyse von (**173g**)^[54b]. Das Ion (**173f**) bildet sich aber in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bei -125 bis -135°C sowohl aus (**173c**) als auch aus dem (**173g**) zugrundeliegenden Alkohol^[54b]. Unter diesen Bedingungen scheint (**173f**) eines der stabilsten C_9H_7^+ -Kationen zu sein; es ist das Umlagerungsprodukt des 9-Barbaraly-Kations (**32**)^[50a]. Sogar das tertäre 9-Methyl-9-barbaraly-Kation (**163b**) lagert sich in ein methylsubstituiertes Bishomotropyliumion um^[50a, 50b].

[53] T. J. Katz u. P. J. Garratt, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5194 (1964).

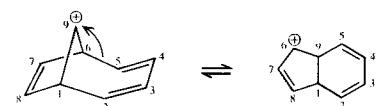
[54] a) J. C. Barnerak u. P. von R. Schleyer, unveröffentlicht; b) D. Cook u. S. Winstein, persönliche Mitteilung.

3.4.6. Das Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-yl-Kation

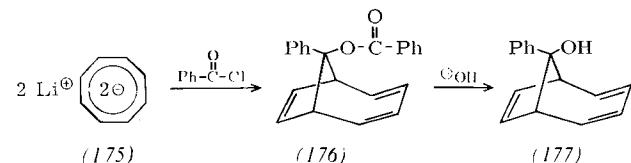
Ein anderes Vinylloges des 7-Norbornadienyl-Kations ist das Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-yl-Kation (**31**), bei dem eine Entartung durch zwei Umlagerungsprozesse zu standekommen könnte. Durch 1,2-Vinyl-Verschiebung an



C-7 oder C-8 könnte intermediär das Ion (**174**) entstehen, das möglicherweise durch Resonanz in (**174'**) übergeht, bei dem dann eine Ringerweiterung zum Kation (**31**) zurück stattfindet. Durch ständige Wiederholung dieses Prozesses könnten wie bei der Entartung des 7-Norbornadienyl-Kations (Abschnitt 3.3.2) die Kohlenstoffatome C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6 und C-9 gleichwertig werden. Eine zweite Möglichkeit zur Umlagerung wäre die 1,2-Vinyl-Verschiebung von C-2 oder C-5, bei der ein Dihydro-indenyl-Kation (**16**) entstehen würde, das wie



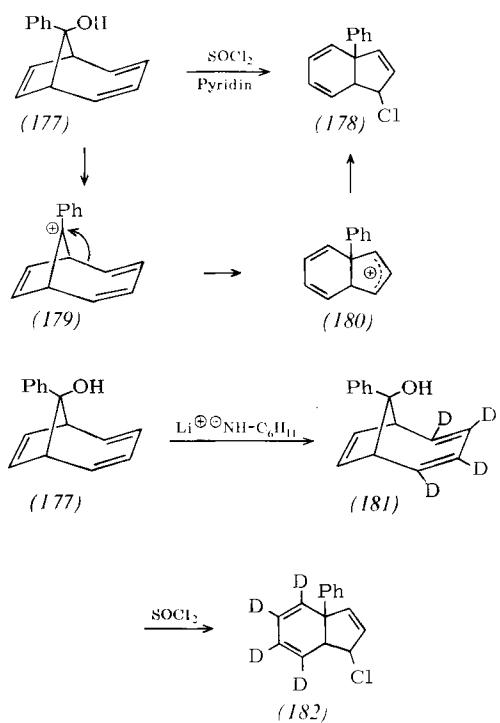
in Abschnitt 3.4.5 beschrieben entartet sein kann. Die Umlagerung zum Dihydro-indenyl-Kation bewirkt, daß die Kohlenstoffatome C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7 und C-8 gleichwertig werden. Das unsubstituierte Bicyclo[4.2.1]-nona-2,4,7-trien-9-yl-Kation (**31**) ist noch nicht untersucht worden. *Cantrell* und *Shechter* machten jedoch das 9-phenyl-substituierte System zugänglich. Sie stellten die Verbindung (**176**) durch Reaktion von Dilithium-cyclooctatetraenid (**175**) mit Benzoylchlorid her^[55]. *Kende*



und *Bogard* erhielten daraus durch alkalische Hydrolyse den Alkohol (**177**)^[56]. Die Behandlung des Alkohols (**177**) mit zwei mol Thionylchlorid und einem mol Pyridin lieferte in hoher Ausbeute 1-Chlor-9-phenyl-*cis*-8,9-dihydro-inden (**178**)^[56]. Die Vermutung, daß die Reaktion über die Ionen (**179**) und (**180**) verläuft, konnte durch einen Markierungsversuch bestätigt werden^[57]. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich das Bicyclo[4.2.1]nonatrienyl-Kation (**31**) in das Dihydro-indenyl-Kation (**16**) umlagert, die Rückreaktion jedoch nicht be-

[55] T. S. Cantrell u. H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3300 (1965).

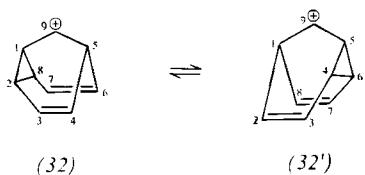
[56] A. S. Kende u. T. L. Bogard, Tetrahedron Lett. 1967, 3383.
[57] A. S. Kende, persönliche Mitteilung.



günstigt ist. Potentiell entartete Umlagerungen am Di-hydro-indenyl-Kation (**16**) finden nicht statt, da das Produkt (**182**) keine Verteilung der Deuteriumatome erkennen lässt. Daneben zeigen die Versuche, daß zwei Kationen aus der C_9H_9^+ -Reihe ineinander überführt werden können.

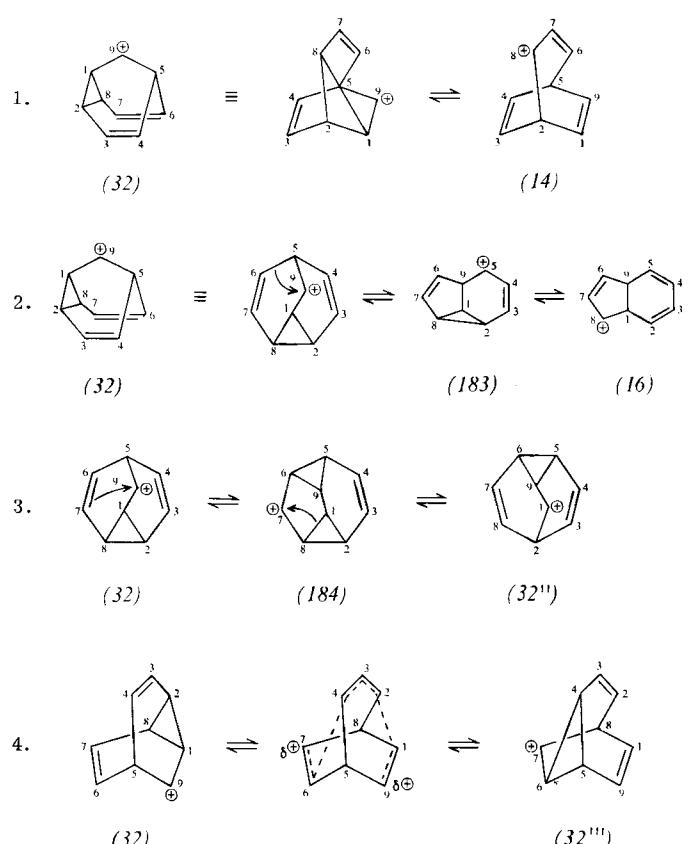
3.4.7. Das Barbaralyl- oder Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]-nona-3,6-dien-9-yl-Kation

Unter den Ionen der C_9H_9^+ -Gruppe, die die Möglichkeit zur Bildung eines entarteten Carboniumions haben, nimmt das Barbaralyl-Kation (**32**) eine Sonderstellung ein, da es wie Bullvalen eine Homotropilden-Teilstruktur enthält.^[2] Dadurch werden die Atome C-1 und C-5, C-2 und C-4 sowie C-8 und C-6 gleichwertig und untereinander austauschbar.



In Schema 1 sind einige potentielle Carboniumionen-Umlagerungen zusammengestellt, die die Entartung von (**32**) bewirken könnten.

Der erste Prozeß umfaßt die gegenseitige Umwandlung des 9-Barbaralyl-Kations (**32**) und des Bicyclo[3.2.2]-nonatrienyl-Kations (**14**). Da (**14**) die Fähigkeit zur vollständigen Kohlenstoff-Entartung hat (vgl. Abschnitt 3.4.4), wäre demnach auch für (**32**) eine vollständige Kohlenstoff-Entartung vorherzusagen. Eine solche Entartung könnte hier sogar leichter zu bewirken sein. Wegen der Symmetrie im allylischen Ion (**14**) sind viele seiner Kohlenstoffatome äquivalent. Wenn die entartete Cope-Umlagerung von (**32**) schnell verläuft, führt die bloße Umwandlung von (**32**) in (**14**) und zurück schließlich zu völliger Entartung. Beim zweiten Prozeß bildet sich durch eine 1,2-Vinyl-Verschiebung das Ion (**183**), aus dem entweder das Di-



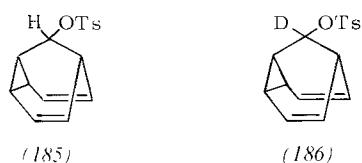
Schema 1

hydro-indenyl-Kation (**16**) oder das Bishomotropylium-ion (**184**) entsteht. Wenn diese Prozesse reversibel wären, führen sie schließlich zur völligen Entartung von (**32**). Der zweite Mechanismus erscheint unwahrscheinlich, da Vorstufen von (**16**) und (**183**) keine Barbaralyl-Produkte geben – weder bei der Solvolysen^[53, 54a, 54b] noch bei Bedingungen, unter denen sich beständige Ionen bilden^[50c, 54b].

Der dritte Prozeß umfaßt die direkte Bildung des Bishomotropyliumions (**184**) durch Homoallyl-Umlagerung aus (**32**). Wie abgebildet [und wie in Formel (**171**) ange-deutet], hat das Ion (**184**) die Fähigkeit zu weitgehender Automerisierung, doch verläuft dieser Prozeß unter den Bildungsbedingungen stabiler Ionen bei -125°C nicht schnell^[50c]. Außerdem wurde beobachtet, daß (**184**) stabiler als (**32**) ist und sich nicht wieder in (**32**) umwandelt, wenigstens nicht in superaciden Medien^[50a, 50c]. Obwohl demnach der dritte Prozeß im Prinzip die vollständige Vermischung im 9-Barbaralyl-Kation (**32**) herbeiführen könnte, scheint er in Wirklichkeit nicht stattzufinden.

Die vierte Möglichkeit ist ein Synchronprozeß mit konzentrierter Verschiebung von drei Bindungen. Dieser Prozeß bewirkt die direkte Rückbildung des 9-Barbaralyl-Kations (**32'''**), in dem aber einige Kohlenstoffatome vermischt sind. Nach mehreren derartigen Umlagerungen würden C-3, C-7 und C-9 äquivalent, so wie es auch die übrigen sechs Kohlenstoffatome würden [wenn man die entartete Cope-Umlagerung (**32**) \rightleftharpoons (**32'**) berücksichtigt]. Erst vor kurzem hat sich experimentell ein klares Bild des 9-Barbaralyl-Kations (**32**) zeichnen lassen. Die ersten Hin-

weise lieferte die Solvolyse^[59]. Im Gegensatz zur früheren Ansicht^[58] erwies sich 9-Barbaralytosylat (185) als recht reaktiv; in Essigsäure bei 16.5 °C zersetzte es sich in einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante von $2.28 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ^[59].



Die Solvolyse des deuterierten Tosylats (186) in natriumacetat-gepufferter Essigsäure (30 min bei 25 °C) ließte Barbaralyacetat (187), die Hydrolyse in 80-proz. wäßrigem Aceton (1 Std. bei 18 °C) Barbaralol (161) als Hauptprodukt. In beiden Produkten war die Markierung über alle Kohlenstoffatome verteilt^[59]. Die durchschnittliche prozentuale Verteilung der Deuteriumatome in den Produkten (mehrere Ansätze) wurde durch mehrfache Integration der NMR-Spektren ermittelt (Tabelle 7).

Tabelle 7. Solvolyseprodukte von Barbaralyacetat (187)
(Mittelwerte aus mehreren Ansätzen).

Position	Solvolyse mit HOAc Währ. Aceton		Stat. D-Verteilung D (%) ± 3%
	D (%)	D (%)	
9	28.4	53.2	11.1
1,5	7.4	5.2	22.2
2,8,4,6	18.2	1.7	44.4
3,7	46.1	39.9	22.2

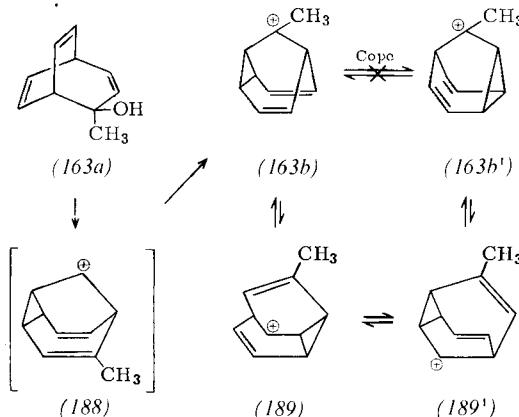
Diese Ergebnisse zeigen, daß im Barbaraly-Kation (32) die Möglichkeit zur Kohlenstoff-Entartung verwirklicht werden kann. Allerdings ist die Verteilung der Markierung nicht ausschließlich mit einem der vier genannten Prozesse in Einklang zu bringen. Die ersten drei Möglichkeiten fordern, daß die Deuteriumatome nach vielen Umlagerungen statistisch verteilt sind, der vierte Prozeß fordert entsprechend 33.3% Deuterium an C-9 und 66.6% Deuterium an C-3 und C-7. Nun wurde experimentell tatsächlich ein hoher Anteil Deuterium an C-3, C-7 und C-9 nachgewiesen, vor allem beim Produkt der Hydrolyse in wäßrigem Aceton. Man kann diese Ergebnisse am besten dadurch erklären, daß man als primären Schritt für die Verteilung der Deuteriumatome den vierten oder einen gleichwertigen Prozeß annimmt, der in Verbindung mit einem weiteren Prozeß zu vollständiger Verteilung der Deuteriumatome führt.

Die Existenz der dreifach entarteten Umlagerung des Barbaraly-Kations (32) (vierter Prozeß) wurde zusätzlich auf zwei Wegen bestätigt. Wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben, führt die Solvolyse deuterium-markierter Bicyclo-

[58] W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones jr., G. Klumpp, R. M. Rubin u. M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967).

[59] J. C. Barborak, J. Daub, D. M. Follweiler u. P. von R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7760 (1969).

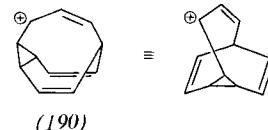
[3.2.2]nonatrien-2-yl-Derivate, z.B. (163d), zu 9-Barbaraly-Produkten, in denen das Deuterium auf sechs und nur sechs Positionen, z.B. in (163e) und (163f), verteilt ist. Dies steht im Einklang mit dem vierten Prozeß^[50a, 50b].



Das „methyl-markierte“ Bicyclononatrien (163a) verhält sich in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$ bei tiefen Temperaturen etwas anders^[50a, 50b]. Das erwartete Ion (188) wird nicht beobachtet; statt dessen bildet sich zuerst die stabilere tertiäre Spezies (163b). Dieses Ion geht eine entartete Umlagerung ein ($\Delta A^\ddagger = 7.3 \text{ kcal/mol}$ bei -121°C), wobei die „linke“ und die „rechte“ Seite des Moleküls äquivalent werden^[50b]. Obwohl sich diese Äquivalenz leicht als degenerierte Cope-Umlagerung $(163b) \rightleftharpoons (163b')$ darstellen ließe, zeigt die Analyse des NMR-Spektrums, daß diese Umlagerung nicht eintritt. Stattdessen verläuft die gegenseitige Umwandlung wahrscheinlich über (189) und (189'), d.h. nach dem vierten Prozeß^[50b]. Bei wenig höheren Temperaturen ($\Delta A^\ddagger = 11 \text{ kcal/mol}$ bei -116°C) lagert sich das Ion (163b) irreversibel in ein methyl-substituiertes Bishomotropyliumion um^[50a, 50b].

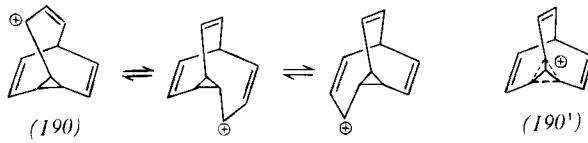
Den krönenden Beweis gibt das direkt zu beobachtende Ein-Linien-NMR-Spektrum des 9-Barbaraly-Kations (32)^[50c]. Damit wird demonstriert, daß selbst bei -135°C die entarteten Umlagerungen, die zu völliger Vermischung aller neun CH-Einheiten führen, schnell im Sinne der NMR-Zeitskala sind! Bei Bullvalen wird das gleiche Resultat erst bei einer um 200°C höheren Temperatur erreicht^[21]! Der erste Prozeß [über das weniger stabile Ion (14)] ist für die vollständige Entartung verantwortlich; der vierte Prozeß muß sogar noch schneller sein. Bei -125°C lagert sich (32) irreversibel in (184) um.

In Zusammenhang mit dem Barbaraly-Kation (32) ist das vom Homobullvalen abgeleitete Carboniumion (190)



von Interesse. Das Kation (190) ist ein $\text{C}_{11}\text{H}_{11}^+$ -Vinolog des Barbaraly-Kations (32) und kann ebenfalls durch Kombination von Umlagerungen entarteter Carboniumionen mit entarteten Cope-Umlagerungen vollständig entarten. Man kann sich vorstellen, daß das Kation nach einer Cyclopropylcarbinyl - Cyclopropylcarbinyl - Umlagerung die Struktur (190') oder eine gleichartige Struktur mit C_{3v} -Symmetrie erreicht. Durch diese Formulierung wird das Kation (190) in ein Carboniumion überführt, das dem

Bullvalen, das ebenfalls C_{3v} -Symmetrie hat, entspricht^[2]. Die positive Ladung wird über alle Kohlenstoffatome verteilt, wenn die Delokalisierung der Ladung mit Allyl-Resonanz und dreifacher Cope-Umlagerung gekoppelt wird. Als Vorstufen für (190) könnten die Monohalogen-carben-Addukte des Bullvalens dienen.



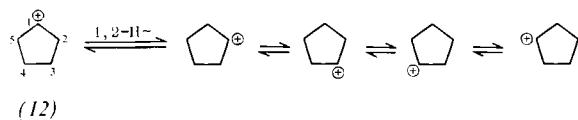
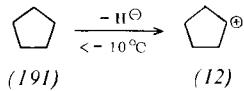
4. Andere entartete Carboniumionen

Es gibt eine Reihe eingehend untersuchter entarteter Carboniumionen, die nicht der empirischen Formel $(CH)_n^+$ entsprechen. Sie können Kohlenstoff-Entartung und/oder Wasserstoff-Entartung zeigen.

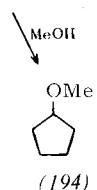
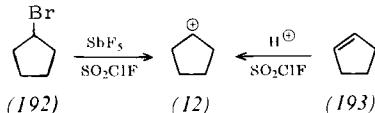
Im Gegensatz zu den Ionen der $(CH)_n^+$ -Reihe haben die meisten Ionen dieses Typs nicht die Möglichkeit einer vollständigen Entartung, auch läßt sich diese Gruppe schlecht unterteilen. Viele dieser Ionen wurden in stark sauren Lösungsmitteln für die NMR-Spektroskopie erzeugt, da unter diesen Bedingungen die Stabilität der Ionen zunimmt.

4.1. Das Cyclopentyl-Kation

Olah und Lukas untersuchten das Cyclopentyl-Kation (12), indem sie das Ion in stark sauren Lösungsmitteln herstellten und sein NMR-Spektrum aufnahmen^[60]. Sie fanden, daß eine mit Sulfurylchlorid-fluorid verdünnte Lösung von Cyclopantan (191) in Fluoroschwefelsäure/Antimonpentafluorid oder Fluorwasserstoff/Antimonpentafluorid unterhalb -10°C durch Hydrid-Abspaltung das Cyclopentyl-Kation (12) bildet. Im NMR-Spektrum des Ions trat ein einziges Signal bei $\delta = 4.75$ auf, das bis -130°C unverändert blieb. Damit wurde gezeigt, daß bei (12) eine Reihe schneller 1,2-Hydrid-Verschiebungen stattfinden, die zu vollständiger Wasserstoff-Entartung führen. Untersuchungen über eine mögliche Kohlenstoff-Entartung in (12) sind nicht bekannt.



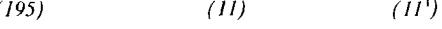
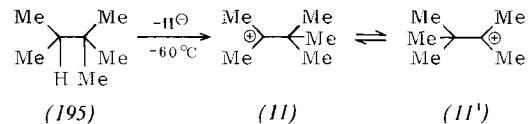
Man kann das Kation (12) auch aus Cyclopentylbromid (192) und aus Cyclopenten (193) herstellen^[60]. Mit Methanol geben die Lösungen von (12) in hoher Ausbeute Cyclopentyl-methyl-äther (194).



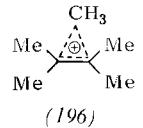
[60] G. A. Olah u. J. Lukas, J. Amer. Chem. Soc. 90, 933 (1968).

4.2. Das Dimethyl-tert.-butyl-Carboniumion

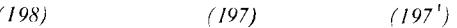
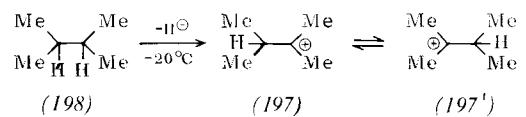
Olah und Lukas beobachteten, daß sich das Dimethyl-tert.-butyl-Carboniumion (11) aus 2,2,3-Trimethylbutan (195) in Fluoroschwefelsäure/Antimonpentafluorid/Sulfurylchlorid-fluorid bei -60°C bildet^[61]. Das NMR-Spektrum von (11) zeigt ein einziges scharfes Signal bei $\delta = 2.86$. Die Gleichheit aller fünf Methylgruppen wurde



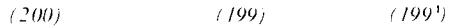
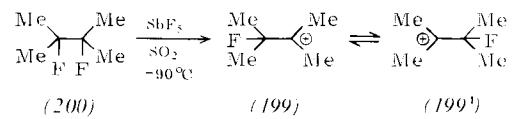
auf schnelle 1,2-Methyl-Verschiebungen zurückgeführt. Dieses Carboniumion ist ein gutes Beispiel für eine zweifache partielle Kohlenstoff-Entartung. Ein statisches nichtklassisches Carboniumion würde zwei ausgeprägte Methyldoublets geben und kann daher ausgeschlossen werden.



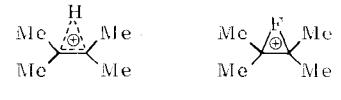
Ähnlich wie das Kation (11) verhalten sich das Dimethyl-isopropyl-Carboniumion (197) und das Dimethyl-fluorisopropyl-Carboniumion (199). Das Ion (197) wurde aus 2,3-Dimethylbutan (198) in Fluoroschwefelsäure/Antimonpentafluorid hergestellt; es zeigt für alle Methylgruppen nur ein Dublett bei $\delta = 3.32$ ($J = 4.2 \text{ Hz}$)^[61]. Die Gleichwertigkeit aller Methylgruppen kann man am besten durch Annahme der Ionen (197) und (197') erklären.



ren, zwischen denen sich schnell ein Gleichgewicht einstellt und bei denen das einzelne Wasserstoffatom eine entartete 1,2-Verschiebung erleidet. Das Ion (199) wurde aus 2,3-Difluor-2,3-dimethyl-but an (200) hergestellt; sein ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur ein Dublett bei $\delta = 3.10$ ($J = 11 \text{ Hz}$)^[62]. Diese Beobachtung ist mit der Annahme vereinbar, daß das Ion (199) als doppelt entartetes Kat-



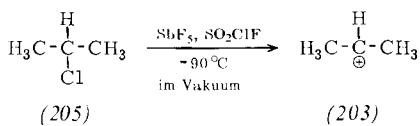
ionenpaar aus den Ionen (199) und (199') vorliegt, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Durch schnelle 1,2-Fluor-Verschiebungen werden die vier Methylgruppen gleichwertig. Die Strukturen (201) und (202) kann man ausschließen, wenn man die chemische Verschiebung für die Wasserstoff- und Fluoratome in (197) bzw. (199) mit den Werten ähnlicher Ionen vergleicht.



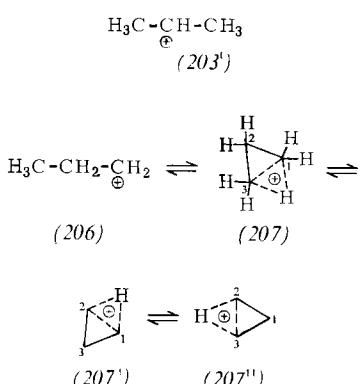
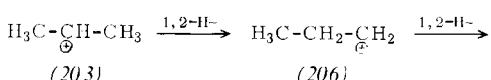
[61] G. A. Olah u. J. Lukas, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4739 (1967).
[62] G. A. Olah u. J. M. Bollinger, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4744 (1967).

4.3. Das Isopropyl-Kation und das sek.-Butyl-Kation

Saunders und Hagen fanden, daß das Isopropyl-Kation (203) in Lösungsmitteln für die NMR-Spektroskopie entartete Eigenschaften hat^[63]. Das Kation (203) wurde aus Isopropylchlorid (205) hergestellt; es zeigt unterhalb 0 °C zwei NMR-Signale: ein Dublett bei hoher Feldstärke



für die Methylgruppe und ein Septett bei niedrigerer Feldstärke für das Wasserstoffatom an der Methingruppe. Die Änderung des Spektrums zwischen 0 und 40 °C wies auf einen Austausch zwischen beiden Arten von Protonen hin. Die einfachste Möglichkeit für diesen Austausch ist eine reversible Umlagerung zum n-Propyl-Kation (206), für die eine Aktivierungsenergie von 16.4 ± 0.4 kcal/mol



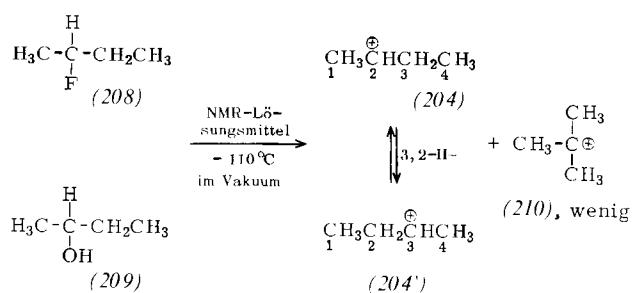
bestimmt wurde. Außerdem könnte sich das n-Propyl-Kation (206) in ein protoniertes Cyclopropan (207) umlagern, ehe es wieder in (203) übergeht. Die Verteilung der Wasserstoffatome in protoniertem Cyclopropan ist mehrfach beschrieben worden; alle Wasserstoffatome könnten miteinander ausgetauscht werden, ehe (207) sich wieder in (206) umlagert^[64].

Saunders und Hagen untersuchten auch das sek.-Butyl-Kation (204), das sie aus 2-Fluorbutan (208) oder 2-Butanol (209) in stark sauren Lösungsmitteln für die NMR-Spektroskopie bei -110°C in einer Vakuumapparatur herstellten^[65]. Das Tieftemperatur-NMR-Spektrum zeigte [neben einem scharfen Singulett für das als Verunreinigung entstandene tert.-Butyl-Kation (210)] zwei Signale. Sie wurden den Protonen an C-1 und C-4 sowie an C-2 und C-3 in (204) zugeschrieben, die durch schnelle Entartete Hydrid-Verschiebungen äquivalent werden (s.o.). Die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß wurde auf ungefähr 6 kcal/mol geschätzt. Beim Erwärmen der Probe auf -40°C verbreiterten sich die Signale und koaleszierten schließlich zu einem scharfen Signal, während das Signal

[63] M. Saunders u. E. L. Hagen, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6881 (1968).

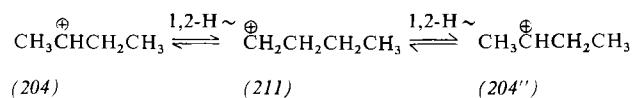
[64] Übersicht über protonierte Cyclopropane siehe C. J. Collins, Chem. Rev. 69, 543 (1969); siehe auch [12].

[65] M. Saunders, E. L. Hagen u. J. Rosenfeld, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6882 (1968).

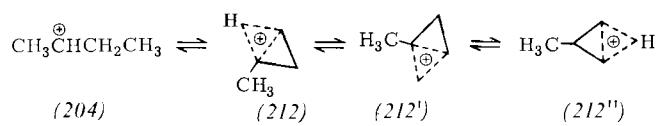


des tert.-Butyl-Kations unverändert blieb. Bei höheren Temperaturen lagerte sich (204) ziemlich rasch in (210) um.

Da alle Positionen bei höheren Temperaturen ein einziges Signal geben, müssen alle Wasserstoffatome vollständig gleichwertig sein. Dies könnte z.B. durch reversible Umlagerung in ein primäres n-Butyl-Kation (211) erreicht werden, die in Einklang mit der Umlagerung beim Isopropyl-Kation (203) stünde. Jedoch liegt die Energiebarriere für das vollständige Gleichwerden der Protonen



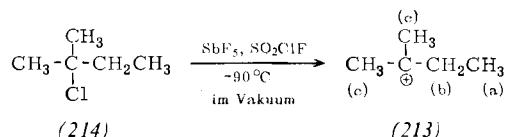
in (204) viel niedriger als in (203), und daher sollte eine solche Reaktion hier unwahrscheinlich sein. Eine Cyclisierung zu einem protonierten Methyl-cyclopropan (212) mit anschließender Verteilung des Protons und Öffnung zu (204) erscheint wahrscheinlicher. Dieser Prozeß er-



forderte eine Aktivierungsenergie von ungefähr 7.5 ± 0.1 kcal/mol für die vollständige Verteilung aller Wasserstoffatome. Im Isopropyl-Kation werden dafür 16.5 ± 0.4 kcal/mol benötigt.

4.4. Das tert.-Amyl-Kation

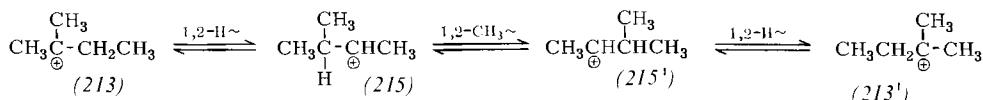
Saunders und Hagen fanden, daß das tert.-Amyl-Kation (213) unvollständige Entartung zeigt, indem sie die Temperaturabhängigkeit seines NMR-Spektrums untersuchten^[66]. Das Kation (213) wurde aus 2-Chlor-2-methylbutan (214) und überschüssigem Antimonpentafluorid in Sulfurylchlorid-fluorid in einer Vakuumapparatur bei



-90°C erhalten. Unterhalb -40°C zeigte das NMR-Spektrum zwei Triplets bei $\tau = 7.70$ und $\tau = 5.58$ sowie ein Multiplett bei $\tau = 5.25$ (Protonen a, c bzw. b). Oberhalb -40°C verbreiterten sich die Triplets der Methylenprotonen und koaleszierten, während das Multiplett der Methylenprotonen unverändert blieb. Beim Abkühlen konnte wieder das ursprüngliche Spektrum erhalten werden. Diese Änderungen im Spektrum zeigen, daß die beiden

[66] M. Saunders u. E. L. Hagen, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2436 (1968).

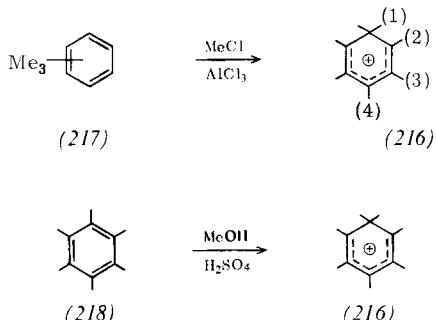
Methylgruppen ineinander überführt werden können, ohne daß die Methylenprotonen an diesem Prozeß teilnehmen. Man kann das am besten durch einen Reaktionsablauf erklären, bei dem zunächst eine 1,2-Hydrid-Verschiebung stattfindet, dann eine entartete 1,2-Methyl-Verschiebung und schließlich eine zweite Hydrid-Verschiebung. Eine Reaktion über ein primäres Carboniumion erscheint we-



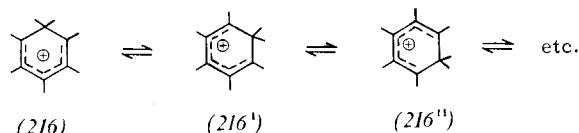
niger wahrscheinlich, da sie ein vollständiges Vermischen aller Arten Wasserstoffatome mit sich bringen könnte. *Brouwer* und *Mackor* fanden ebenfalls, daß sich in Fluorwasserstoff/Antimonpentafluorid die Signale der Methylgruppen des tert.-Amyl-Kations (213) oberhalb -20°C reversibel verbreitern [67]. *Brouwer* [68] kam unabhängig zu den gleichen Ergebnissen über die Art der Gleichgewichtsprozesse wie *Saunders* und *Hagen*.

4.5. Das Heptamethylphenonium-Ion

Das Heptamethylphenonium-Ion (216) war eines der ersten näher untersuchten entarteten Carboniumionen. Es wurde durch erschöpfende Methylierung von Trimethylbenzolen (217) mit Methylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder durch Reaktion von Hexamethyl-



benzol (218) mit Methanol in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure hergestellt [69]. Das NMR-Spektrum bei 25°C zeigt vier Signale im Verhältnis 1 : 2 : 2 : 2. Die drei Signale bei niedriger Feldstärke wurden den Methylgruppen 4, 3 und 2 zugeordnet, während das Signal bei der höchsten Feldstärke von den geminalen Methylgruppen 1 herrühren soll. *Saunders* fand, daß im NMR-Spektrum von (216) bei ca. 70°C die drei Signale bei niedriger Feldstärke zu einem breiten Singulett koaleszieren, während das andere Signal sich nur verbreiterte [70]. Er erklärte das durch eine Reihe schneller 1,2-Methyl-Verschiebungen.



[67] D. M. Brouwer u. E. L. Mackor, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 147.

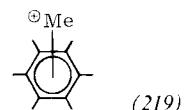
[68] D. M. Brouwer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 210 (1968).

[69] W. von E. Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, H. W. Earthart, E. F. Wadley, W. R. Edwards u. G. Laber, Tetrahedron 4, 178 (1958).

[70] M. Saunders in A. Ehrenberg, B. G. Mahmstrom u. T. Vanngard: Magnetic Resonance in Biological Systems. Pergamon Press, New York 1967, S. 90.

Als Alternative könnte man sich eine „Zufalls“-Verschiebung vorstellen, bei der eine Methylgruppe das gesättigte Kohlenstoffatom verläßt, von einem Kohlenstoffatom am Ring zum anderen springt und schließlich an einem der Kohlenstoffatome verbleibt. Das führt zur Zwischenstufe (219). Vor kurzem nahmen *Derendyaev*, *Mamatyuk* und *Koptyuk* das NMR-Spektrum von (216) mit Mehr-

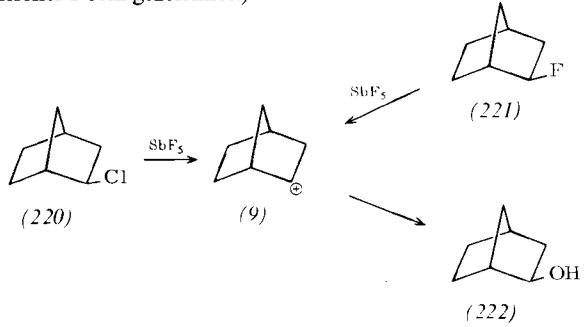
fachresonanzmethoden auf und stellten fest, daß die „Zufalls“-Wanderung einer Methylgruppe keine bedeutende Rolle bei der Umlagerung von (216) spielt [71]. Sie schlos-



sen daraus, daß die intramolekulare 1,2-Methyl-Verschiebung für die beobachteten Änderungen im Spektrum verantwortlich ist.

4.6. Das 2-Norbornyl-Kation

Schleyer, *Watts*, *Fort*, *Comisarow* und *Olah* berichteten als erste über die direkte Beobachtung des 2-Norbornyl-Kations (9) im 60-MHz-NMR-Spektrum [72]. Das Ion wurde durch Lösen des 2-exo-Norbornylchlorids (220) oder -fluorids (221) in Antimonpentafluorid allein oder mit flüssigem Schwefeldioxid erhalten. Zwischen -5 und $+37^{\circ}\text{C}$ besteht das NMR-Spektrum aus einer einzigen breiten Bande bei $\delta = 3.75$; dies zeigt, daß alle Wasserstoffatome und wahrscheinlich auch alle Kohlenstoffatome gleichwertig sind. Bei -60°C treten drei Signale bei $\delta = 5.35$, $\delta = 3.15$ und $\delta = 2.20$ auf, die im Verhältnis 4 : 1 : 6 stehen. Beim Abkühlen auf -120°C verändert sich das Spektrum von (9) nicht weiter. Ein Beweis für das Auftreten von (9) wurde durch Versetzen der Lösung mit Wasser erhalten; dabei entstand 2-exo-Norbornanol (222). (Der Einfachheit halber wird das Ion (9) in klassischer Form gezeichnet.)

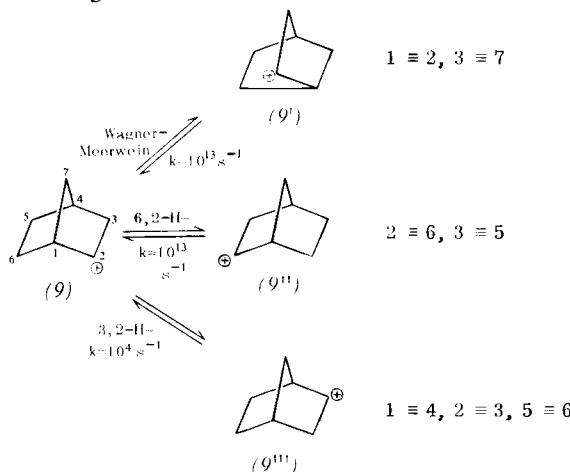


Diese Ergebnisse wurden dahingehend interpretiert, daß das 2-Norbornyl-Kation (9) drei Reaktionen durchläuft. Es findet eine Wagner-Meerwein-Umlagerung von (9) zu (9') statt, die im untersuchten Temperaturbereich schnell verläuft; das gleiche gilt für die 6,2-Hydrid-Verschiebung von (9) zu (9''). Schließlich findet eine 3,2-Hydrid-Ver-

[71] B. G. Derendyaev, V. I. Mamatyuk u. V. A. Koptyug, Tetrahedron Lett. 1969, 5.

[72] P. von R. Schleyer, W. E. Watts, R. C. Fort jr., M. B. Comisarow u. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5679 (1964).

schiebung von (9) zu (9'') statt, die bei Raumtemperatur schnell, unterhalb -23°C (Koaleszenztemperatur) aber langsam verläuft^[73].



Bei -60°C ist die 3,2-Hydrid-Verschiebung zu langsam, um von Bedeutung zu sein. Die drei NMR-Signale können durch Positionen erklärt werden, die durch Wagner-Meerwein-Umlagerung und durch 6,2-Hydrid-Verschiebung gleichwertig werden. Die Protonen an C-1, C-2, C-6 bzw. C-4 bzw. C-3, C-5, C-7 führen zu den Signalen mit den relativen Flächen 4 bzw. 1 bzw. 6. Bei höheren Temperaturen tritt die 3,2-Hydrid-Verschiebung hinzu, die C-1 mit C-4, C-2 mit C-3 und C-5 mit C-6 austauscht und daher alle Positionen gleichwertig werden lässt. Das 2-Norbornyl-Kation (9) ist also ein Beispiel für die Kombination von vollständiger Wasserstoff- und Kohlenstoff-Entartung.

Jensen und Beck teilten mit, daß das am besten aufgelöste NMR-Spektrum (60 MHz) des 2-Norbornyl-Kations (9) erhalten wird, wenn man das Kation aus 2-Norbornylbromid (223) und Galliumtribromid in flüssigem Schwefelkohlenstoff herstellt^[74]. Das Spektrum hatte eine Feinstruktur, die von Schleyer, Olah et al. nicht beobachtet worden war. Jensen und Becks Spektrum von (9) zeigte bei -80°C Signale bei $\delta = 5.2, 3.1$ und 2.1 mit dem Intensitätsverhältnis $4 : 1 : 6$ und den Multiplizitäten $7, 1$ bzw. 6 . Die Autoren glauben, daß man die beobachtete langsame 3,2-Hydrid-Verschiebung nicht mit der Annahme eines klassischen Ions (9) als stabile Zwischenstufe bei den NMR-Untersuchungen in Einklang bringen kann, da im klassischen Ion (9) anschließend Verschiebungen sekundärer Hydridionen mit niedrigerer Aktivierungsenergie als der beobachteten ablaufen sollten. Sie meinen, daß man die beobachteten Spektren und kinetischen Daten zufriedenstellend erklären kann, wenn man annimmt, daß im untersuchten System die Ionen (224) und (225) mit Brücken aus Alkylgruppen bzw. Wasserstoffatomen als stabile Formen auftreten, oder daß eine dieser Formen ein Übergangszustand ist und die andere stabil.

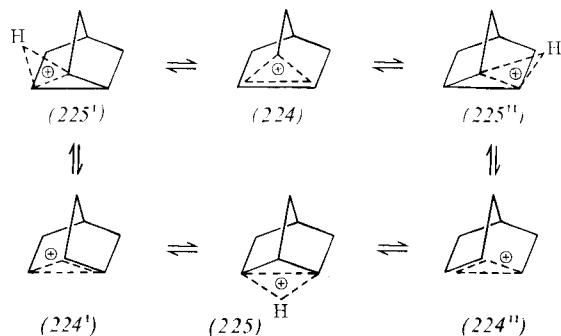
Olah, Commeyras und Lui stellten das Norbornyl-Kation in stark sauren Lösungen, wie in Schema 2 gezeigt, dar^[75]. Sie konnten ein 100-MHz-NMR-Spektrum dieses Kations aufnehmen, das die von Jensen und Beck beschriebene Feinstruktur aufwies. Olah et al. beobachteten auch das

[73] M. Saunders, P. von R. Schleyer u. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5680 (1964).

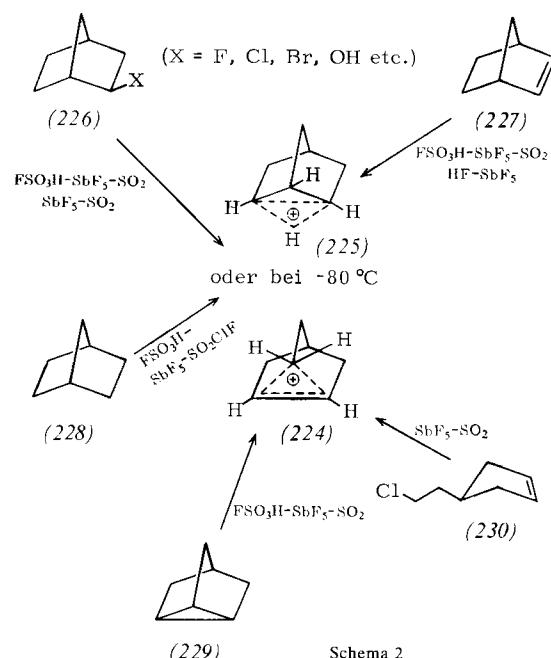
[74] F. R. Jensen u. B. H. Beck, Tetrahedron Lett. 1966, 4287.

[75] G. A. Olah, A. Commeyras u. C. Y. Lui, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3882 (1968).

Raman-Spektrum des Kations in stark saurer Lösung und schlossen daraus, daß das Ion am besten als protoniertes Nortricyclen wiedergegeben wird^[75]. Diese Autoren meinen, daß mit dem Raman- und NMR-Spektrum ein Nortricyclonium-Ion in Einklang zu bringen ist, bei dem



entweder eine Ecke (224) oder eine Seitenkante (225) protoniert ist. Die beobachtete hohe Energiebarriere für eine 3,2-Hydrid-Verschiebung im 2-Norbornyl-Kation (9) würde dann davon herrühren, daß (224) und (225) zuerst in



Schema 2

das klassische 2-Norbornyl-Kation (9) übergehen müssen, ehe die 3,2-Hydrid-Verschiebung stattfinden kann. Bei tiefen Temperaturen liegen also die Ionen (224) und (225) statt des Norbornyl-Kations vor, dessen Struktur man zunächst als Folge einer Kombination von Wagner-Meerwein-Umlagerungen mit 6,2-Hydrid-Verschiebungen interpretierte.

Vor kurzem untersuchten Olah und White das ^{13}C -NMR-Spektrum eines Norbornyl-Kations, das sie bei -70°C aus einer Lösung von 2-exo-Norbornylchlorid (220) in Antimonpentafluorid/Schwefelkohlenstoff erhielten^[76]. Dieses Spektrum bestand aus drei Signalen: 1. einem Pentett bei 101.8 ppm ($J = 53.3 \text{ Hz}$, $^{13}\text{CS}_2$ -Standard) für drei gleichwertige Kohlenstoffatome, die vier gleichwertige Wasserstoffatome tragen, 2. einem Triplet bei 162.5 ppm ($J = 140.2 \text{ Hz}$) für drei äquivalente Kohlenstoffatome, die

[76] G. A. Olah u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3954 (1969).

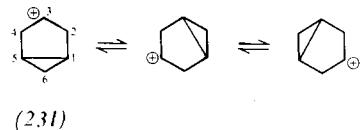
je zwei gleichwertige Protonen tragen und 3. einem Dublett bei 156.1 ppm ($J = 153$ Hz) für ein Kohlenstoffatom mit einem Wasserstoffatom.

Dieses Spektrum ist sehr gut mit der Annahme schnell ineinander übergehender Nortricyclonium-Ionen vereinbar, die entweder an der Seitenkante [(225), (225') und (225'')] oder an einer Ecke [(224), (224') und (224'')] protoniert sind. Das klassische 2-Norbornyl-Kation (9) ist nicht mit den Raman-, Protonenresonanz- und Kohlenstoffresonanzspektren in Einklang zu bringen.

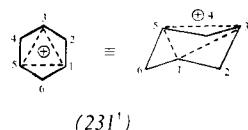
Um zu entscheiden, ob das an der Ecke (224) oder an der Seitenkante protonierte Ion (225) stabiler ist, nahmen Olah und White das 100-MHz-NMR-Spektrum des Norbornyl-Kations bei Temperaturen bis -156°C auf^[77]. Bei -120°C war das Spektrum mit dem vorher beschriebenen identisch. Zwischen -128 und -150°C verbreiterte sich das Signal der vier im Gleichgewicht befindlichen Protonen am protonierten Cyclopropan-Ring. Schließlich wurden aus dem breiten Signal zwei Signale bei $\delta = 3.05$ und $\delta = 6.59$ (relative Flächen 2:2). Das Signal der sechs Methylenprotonen verbreiterte sich ebenfalls und entwickelte bei $\delta = 1.70$ eine Schulter, während das Signal des Brückenkopfatoms bei $\delta = 2.82$ unverändert blieb. Das Spektrum wird am besten als das eines nichtklassischen Carboniumions (225) interpretiert, das an der Ecke protoniert ist. (225) ist im stark sauren Milieu das stabilste Ion. Ionen wie (224) sind Übergangszustände zwischen den Formen des Ions (225).

4.7. Das 3-Bicyclo[3.1.0]hexyl-Kation

Durch Homocyclopropylcarbinyl-Umlagerungen kann das 3-Bicyclo[3.1.0]hexyl-Kation (231) dreifache Kohlenstoff-Entartung zeigen. Außerdem könnte es in Form eines



Trishomocyclopropenyl-Kations (231) vorliegen, in dem die Positionen 1, 3 und 5 sowie 2, 4 und 6 durch Delokalisierung der Ladung gleichwertig sind. Nach der Definition in Abschnitt 1 kann das 3-Bicyclo[3.1.0]hexyl-Kation nur dann echte entartete Umlagerungen zeigen, wenn es als



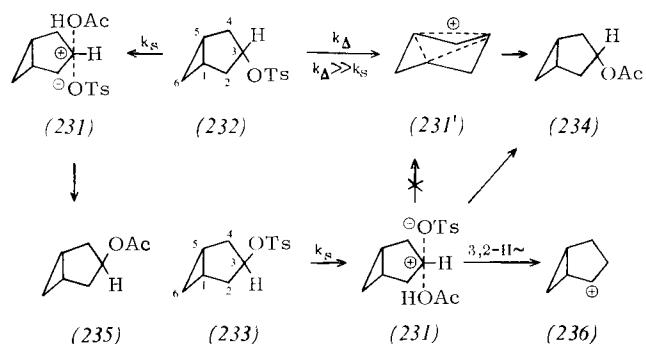
Gruppe von Ionen vorliegt, die schnell ineinander übergehen. Die Struktur (231') ist ein homoaromatisches Analogon des Cyclopropenyl-Kations, das nur dreifache Äquivalenz der Positionen zeigte.

Winstein et al. beschäftigten sich eingehend mit der Solvolyse von *cis*-3-Bicyclo[3.1.0]hexyl-tosylat (232) und *trans*-3-Bicyclo[3.1.0]hexyl-tosylat (233)^[43,78]. Diese Untersuchungen ergaben, daß die Acetolyse des *cis*-Isomeren

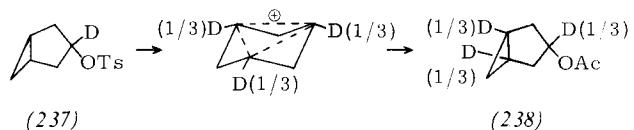
[77] G. A. Olah u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3956 (1969).

[78] S. Winstein, Aromaticity, Internat. Symp. in Sheffield. The Chemical Society, London, Special Publ. Nr. 21, S. 16.

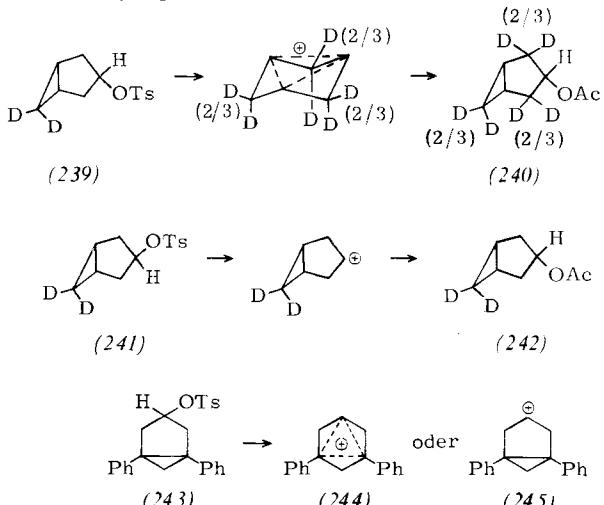
primär über das Trishomocyclopropenyl-Kation (231') verläuft, während bei der Acetolyse des *trans*-Isomeren das Kation (231) auftritt, das sich nicht mit anderen Formen schnell ins Gleichgewicht setzt.



Beweise für diese Vorstellungen sind: 1. (232) solvolyiert schneller als (233). 2. Bei der Solvolyse von (232) ist k_A ungefähr 50-mal größer als k_s . 3. Die Solvolyse von (232) zeigt im Gegensatz zu der von (233) einen speziellen Salzeffekt. 4. Bei der Solvolyse von (232) entsteht ausschließlich das *cis*-Acetat (234) unter praktisch vollständiger Erhaltung der Konfiguration. Die Solvolyse von (233) führt zu mehreren Produkten, von denen sich einige vom Ion (236) ableiten. 5. Die Solvolyse von *cis*-3-Deuterio-bicyclo[3.1.0]hexyl-tosylat (237) liefert ein *cis*-Acetat (238), an dem ein Drittel des Deuteriums auf die Positionen 3, 5 und 1 verteilt ist.



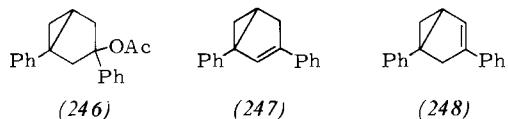
Entsprechend gibt die Solvolyse des 6,6-dideutierierten Isomeren (239) ein *cis*-Acetat mit 1.35 Cyclopropan-Methylenprotonen. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Wert von 1.33, der für den Trishomocyclopentyl-Zwischenzustand vorhergesagt wurde, gut überein. Das *trans*-Isomere (241) lieferte ein Acetat (242), bei dem der Cyclopropan-Ring keine Methylenprotonen enthielt.



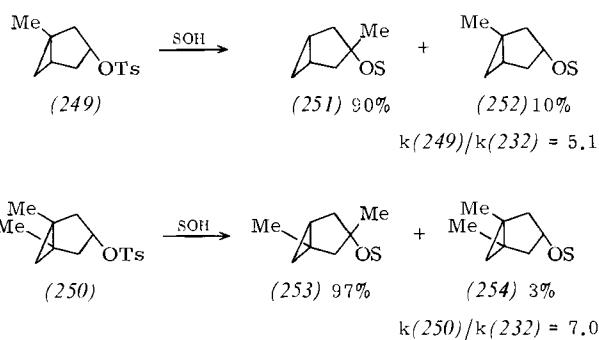
Corey und Uda untersuchten, ob bei der Solvolyse von *cis*-1,5-Diphenyl-bicyclo[3.1.0]hex-3-yl-tosylat (243) das Kation (244) oder (245) entsteht^[79]. (243) solvolyiert

[79] E. J. Corey u. H. Uda, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1788 (1963).

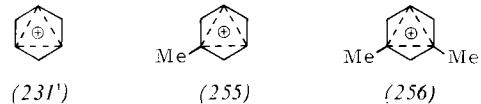
in Essigsäure langsamer als (232) und liefert (246), (247) und (248) als Produkte. Die Autoren glauben, daß diese Ergebnisse der Formulierung des Trishomocyclopropenyl-



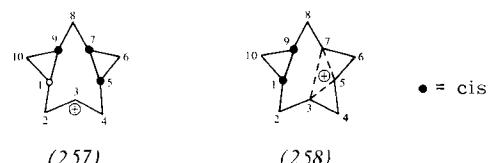
Kations (244) widersprechen, jedoch wird die Auswirkung der Phenyl-Substituenten auf die Solvolysegeschwindigkeit durch entgegengesetzte induktive und mesomere Effekte wesentlich beeinflußt^[80]. Winstein beschrieb Solvolyse und Solvolyseprodukte des *cis*-5-Methyl-bicyclo[3.1.0]hex-3-yl-tosylats (249) und des *cis*-1,5-Dimethylbicyclo[3.1.0]hex-3-yl-tosylats (250)^[78]. Die Stereoche-



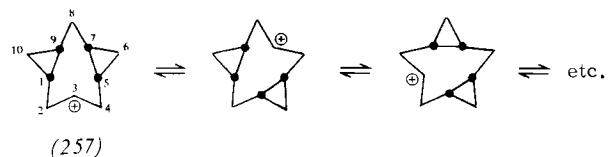
mie der Produkte und das Anwachsen der Solvolysegeschwindigkeit der methylsubstituierten Produkte gegenüber der des Grundsystems (232) scheinen mit der Bildung der Trishomocyclopropenyl-Kationen (255) und (256) als



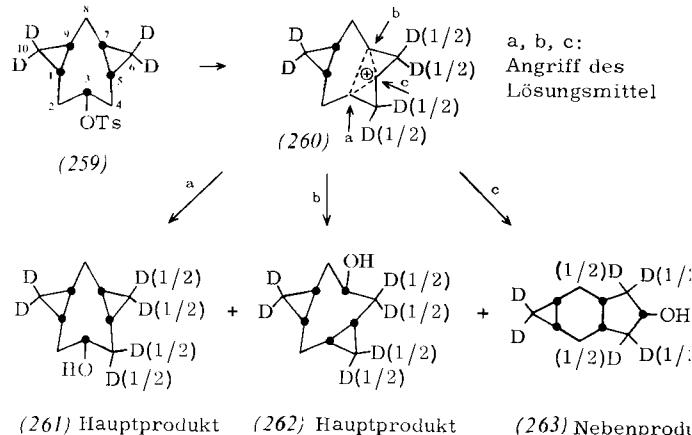
Zwischenstufe in Einklang zu stehen. Es sollte aber beachtet werden, daß – im Vergleich mit anderen Beispielen, bei denen Methylsubstituenten die Reaktionsgeschwindigkeit an geladenen delokalisierten Strukturen erhöhen^[15, 81] – hier der Wert von 7.0 für $k(250)/k(232)$ beträchtlich niedriger als erwartet liegt. Für die Zwischenstufe (256) sollte man einen Wert von $(5.1)^2 = 26.1$ erwarten. In Verbindung mit dem 3-Bicyclo[3.1.0]hexyl-Kation ist das 3-Tricyclo[7.1.0.0^{5,7}]decyl-Kation (257) ebenfalls von Interesse^[78], das zwei *cis*-3-Bicyclo[3.1.0]hexyl-Teilstrukturen enthält. Falls eine Delokalisierung ähnlich wie im



Trishomocyclopropenyl-Kation (231') stattfände, müßte das Ion (258) entstehen, dessen Positionen 6 und 4 gleichwertig sind. Falls (257) aber als Gruppe von Ionen auftritt, die sich schnell ineinander umwandeln, wäre das Ion ein Beispiel für eine fünffache Entartung und die Posi-



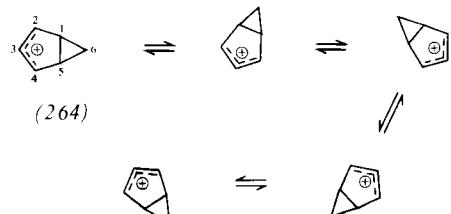
tionen 2, 4, 6, 8 und 10 würden gleichwertig. *Winstein, Bruck, Radlick* und *Baker* untersuchten die Solvolyse des tetradeuterierten 3-Tricyclo[7.1.0^{5,7}]decyl-tosylats (259) und isolierten die Reaktionsprodukte^[82].



Das vollständig protonierte Ausgangstosylat zeigt im NMR-Spektrum 2.0 Cyclopropan-Methylenprotonen bei $\tau = 10.3$, während die Acetolyseprodukte (261) und (262) des tetradeuterierten Tosylats (259) NMR-Signale für 0.52 Protonen bei $\tau = 10.3$ zeigen. Das spricht für den ionischen Zwischenzustand (260), aber gegen eine Gruppe sich schnell ineinander umwandelnder Ionen aus (257), aus denen ein Produkt mit 1.20 Cyclopropan-Methylenprotonen bei $\tau = 10.3$ zu erwarten ist. Diese Ergebnisse zeigen, daß nur ein Cyclopropan-Ring im 3-Tricyclo-[7.1.0.0^{5,7}]decyl-Kation an der Entartung teilnimmt, obwohl eine Teilnahme beider Ringe möglich scheint. Diese Situation entspricht der von Coates und Kirkpatrick am 9-Pentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonyl-Kation (19) beobachteten [44].

4.8. Das Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-yl-Kation

Swatton und *Hart* erkannten als erste, daß ein entsprechend substituiertes Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-yl-Kation die Fähigkeit zu fünffacher Kohlenstoff-Entartung hat^[83]. Die

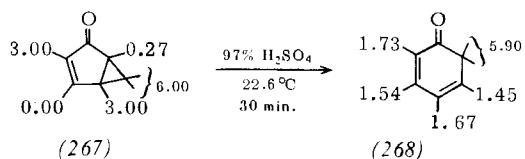


Ergebnisse ihrer Arbeit wurden am besten mit der Annahme von Carboniumionen wie (264) interpretiert, bei denen vier der fünf Strukturen rasch ineinander übergehen^[83]. Die Autoren erhielten Hexamethyl-2,4-cyclohexadienon (266) in praktisch quantitativer Ausbeute, indem sie Hexamethyl-bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (265)

[80] G. D. Sargent, Quart. Rev. Chem. Soc. 20, 367 (1966).
 [81] P. D. Bartlett u. G. D. Sargent, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1297 (1965); P. G. Gassman u. D. S. Patton, ibid. 91, 2160 (1969).

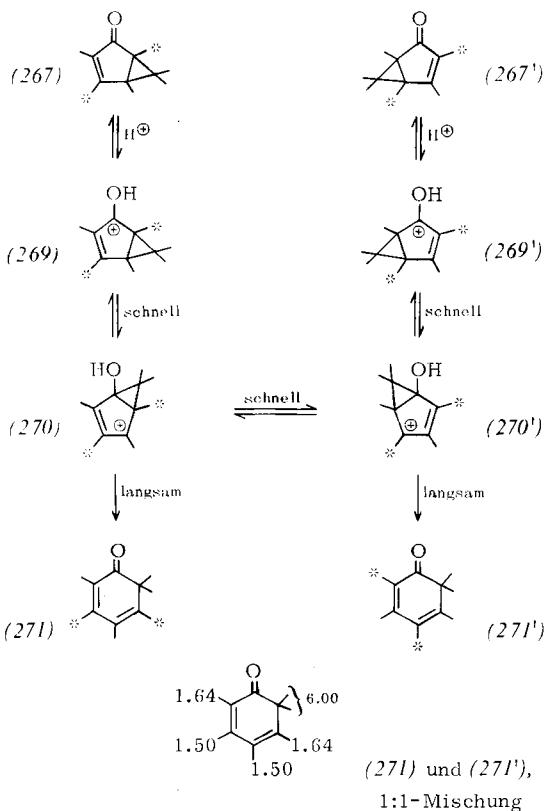


30 Minuten bei 22.6 °C mit 97-proz. Schwefelsäure behandelten und anschließend hydrolysierten. Um den Reaktionsverlauf aufzuklären, wurde das Analogon mit zwei perdeuterierten Methylgruppen (267) in (268) umgela-



Die Zahlen bedeuten die Anzahl Protonen an den betreffenden Positionen.

gert. Die Verteilung der Protonen ist aus Schema 3 ersichtlich. Das Ergebnis ist mit einem Reaktionsverlauf vereinbar, bei dem sich schnell ein Gleichgewicht zwischen den Ionen (270) und (270') einstellt, die zu (271) bzw. (271') reagieren können.

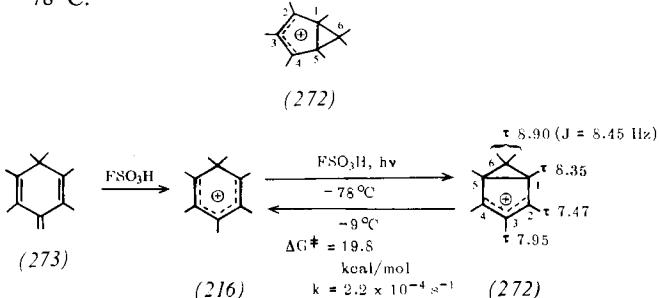


Schema 3. Die perdeuterierten Methylgruppen sind durch Sternchen gekennzeichnet.

Dieses Gleichgewicht von (270) mit (270') sollte zu einer 1 : 1-Verteilung der Endprodukte (271) und (271') führen, bei denen die Markierung wie angegeben verteilt ist. Die erhaltenen Werte des Produktes (268) sind mit dieser Betrachtung im Einklang. Damit ist bewiesen, daß der Cyclopropan-Ring um vier der fünf Seiten des Cyclopenten-Rings wandert.

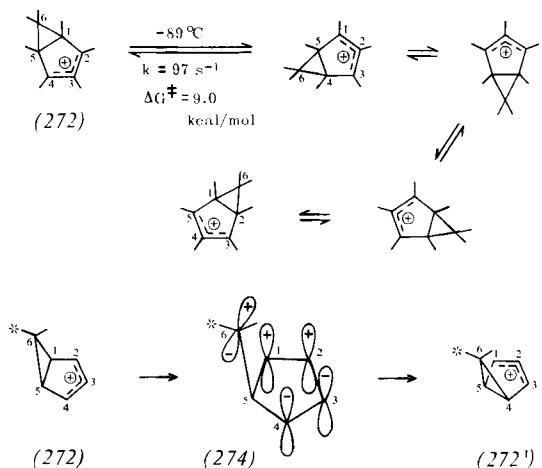
Childs und Winstein fanden am Heptamethyl-bicyclo-[3.1.0]hexenyl-Kation (272) die von Swatton und Hart

vorhergesagte fünfsache Entartung^[84]. Das Kation (272) erhielten *Childs* und *Winstein* durch Belichten des Heptamethyl-phenoniumions (216) in Fluoroschwefelsäure bei -78 °C.



Erwärmt man die Lösung des Ions (272) auf -9°C , bildet sich (216) zurück. Das NMR-Spektrum von (272) ist temperaturabhängig. Um Untersuchungen zwischen -110°C und -9°C vornehmen zu können, wurde (272) photochemisch in Sulfurylchlorid-fluorid/Fluoroschwefelsäure (2 : 1) erzeugt. (Die Zahlen neben der Formel beziehen sich auf das NMR-Spektrum unterhalb -100°C .) Bei höheren Temperaturen verbreitern sich die Signale der fünf Methylgruppen am Cyclopenten-Ring, koaleszieren bei etwa -87°C und werden schließlich bei -48°C ein scharfes Singulett, dessen chemische Verschiebung von $\tau = 7.90$ beim Mittelwert der ursprünglichen Werte liegt. Obwohl diese fünf Methylgruppen bei höherer Temperatur gleichwertig werden, bleibt das Signal der beiden Methylenprotonen am Cyclopropan-Ring ausgeprägt und deutet bis -9°C nicht auf eine Entartung hin.

Aus dieser fünffachen Entartung in (272) folgt, daß das Methylenkohlenstoffatom am Cyclopropan-Ring um den Cyclopenten-Ring wandert. Der Hauptschritt ist eine konzertierte sigmatrope 1,4-Verschiebung von C-6, die im Ringsystem (272) suprafacial sein muß^[85].

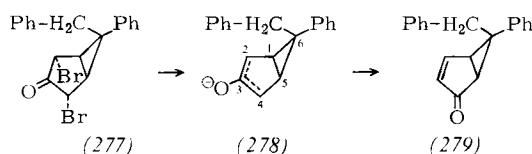
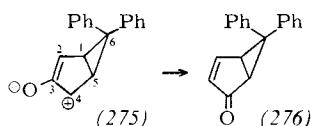


Die Symmetrie des höchsten besetzten Molekülorbitals in (274) verlangt eine Inversion des anti-symmetrischen p-Orbitals bei jeder Verschiebung. Daher bleibt die gekennzeichnete Methylgruppe während der fünffachen entarteten Umlagerung immer *trans*-ständig und die andere Methylgruppe immer *cis*-ständig zum Cyclopropenyl-Ring. Das ist mit der Beobachtung im Einklang, daß die

[84] R. F. Childs u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7146 (1968).

[85] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2511 (1965).

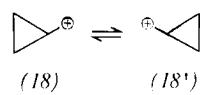
beiden Methylgruppen an C-6 ihre Identität behalten, während sich zwischen den anderen fünf Methylgruppen schnell ein Gleichgewicht einstellt. Auch die vor kurzem von Hart, Rodgers und Griffiths veröffentlichte Arbeit über die Stereochemie bei der Gleichgewichtseinstellung zwischen protonierten Bicyclo[3.1.0]hexenonen (s.o.) zeigt, daß die Formen ohne Stellungswechsel der Substituenten an C-6 ineinander übergehen^[86]. Ebenso zeigen Arbeiten von Zimmerman und Crumrine über die Überführung



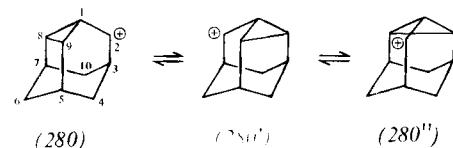
von (275) in (276)^[87] und von Brennan und Hill über die Überführung von (278) in (279)^[88], daß diese 1,4-sigmatropen Umlagerungen unter Beibehaltung der Konfiguration an C-6 verlaufen.

4.9. Das 8,9-Cyclo-2-adamantyl-Kation

Wiberg und Szeimies vermuteten als erste, daß sich ein Cyclopropylcarbinyl-Kation (18) in ein anderes Cyclopropylcarbinyl-Kation umlagern kann^[18]. Das 8,9-Cyclo-



2-adamantyl-Kation (280) enthält ein solches Kation als Teilstruktur, und hier könnten fortlaufende Cyclopropylcarbinyl-Cyclopropylcarbinyl-Umlagerungen zu einer dreifachen Kohlenstoffentartung führen (hier in Form der klassischen Ionen gezeigt). Baldwin und Foglesong untersuchten die Hydrolyse von Derivaten, die zu (280) füh-



ren, und fanden, daß die Positionen 2, 8 und 9 nahezu gleichwertig sind^[89,90]. Damit ist das Auftreten von Cyclopropylcarbinyl-Cyclopropylcarbinyl-Umlagerungen in diesem System bewiesen.

Die Reduktion von 8,9-Cyclo-2-adamantanone (281) mit Natriumtetrahydridoborat gab den Alkohol (282), der in den 3,5-Dinitro-benzoesäureester (283) überführt wurde.

[86] H. Hart, T. R. Rodgers u. J. Griffiths, J. Amer. Chem. Soc. 91, 754 (1969).

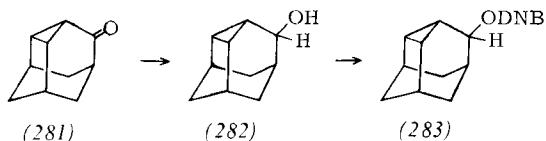
[87] H. E. Zimmerman u. D. S. Crumrine, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5612 (1968).

[88] T. M. Brennan u. R. K. Hill, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5614 (1968).

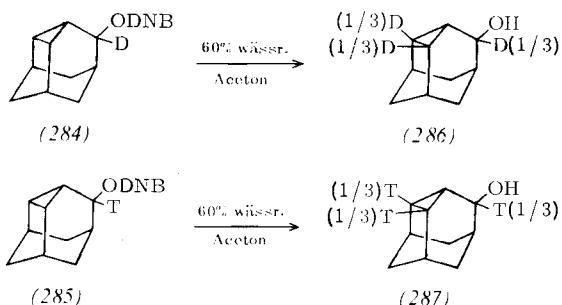
[89] J. E. Baldwin u. W. D. Foglesong, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6372 (1967).

[90] J. E. Baldwin u. W. D. Foglesong, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4303 (1968).

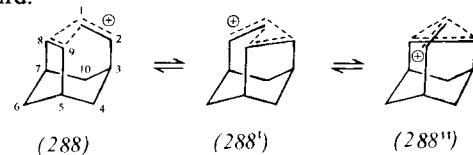
Bei der Hydrolyse von (283) in 60-proz. wäßrigem Aceton entstand (282) in 95-proz. Ausbeute. 2-Deuterium- und 2-tritium-markierte Analoga des Alkohols (282) ließen



sich mit NaBD₄ bzw. NaBT₄ darstellen. Die Hydrolyse der markierten 3,5-Dinitrobenzoesäureester (284) und (285) gab die Alkohole (286) und (287) mit der angegebenen Verteilung der Markierung. Der Deuteriumgehalt wurde massenspektroskopisch, der Tritiumgehalt über Szintillationszählung bestimmt.

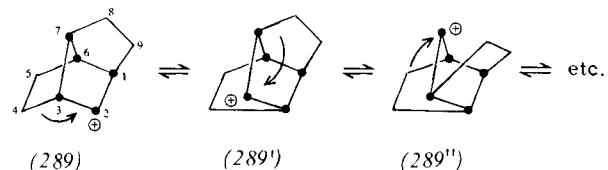


Die Ergebnisse zeigen, daß im 8,9-Cyclo-adamantyl-System die Positionen 2, 8 und 9 während der Solvolyse in hohem Ausmaß gleichwertig werden. Weiter verläuft die Solvolyse wesentlich schneller als es für das klassische Ion (280) zu erwarten ist. Aufgrund dieser beiden Beobachtungen glauben die Autoren, daß das 8,9-Cyclo-2-adamantyl-Kation am besten als im Gleichgewicht befindliche Gruppe aus drei „zweigeteilten“^[15] Cyclopropylcarbinyl-Kationen (288), (288') und (288'') wiedergegeben wird.



4.10. Das 2-Brexyl- oder 2-Tricyclo[4.3.0.0^{3,7}]nonyl-Kation

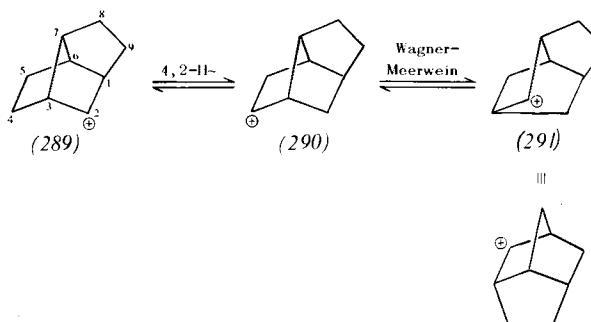
Nickon et al. wiesen darauf hin, daß das 2-Brexyl-Kation (289) mehrfach entartet sein könnte^[91]. Das Ion (289) könnte durch aufeinanderfolgende Wagner-Meerwein-Umlagerungen die anfangs an C-2 auftretende positive Ladung auf alle fünf Kohlenstoffatome im mittleren fünfgliedrigen Ring verteilen (in (289) durch große Punkte ge-



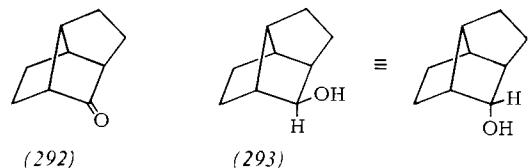
kennzeichnet). Wenn dieser Prozeß oft genug abgelaufen ist, werden die Kohlenstoffatome 1, 2, 3, 6 und 7 sowie die Kohlenstoffatome 4, 5, 8 und 9 jeweils äquivalent. Das

[91] A. Nickon, H. Kwasnik, T. Swartz, R. O. Williams u. J. B. Di Giorgio, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1613, 1615 (1965).

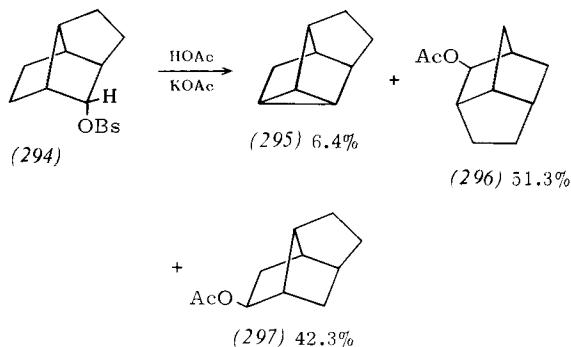
NMR-Spektrum müßte dann zwei Signale mit dem Flächenverhältnis 5:8 zeigen. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß sich das 2-Brexyl-Kation (289) über eine 4,2-Hydrid-Verschiebung zum 4-Brexyl-Kation (290) umlagert, das nicht zu einer multiplen Entartung imstande ist.



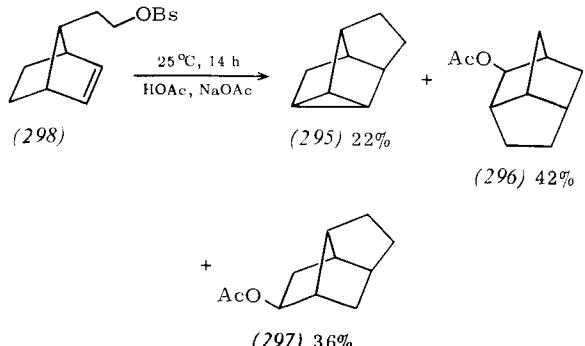
Eine Wagner-Meerwein-Umlagerung von (290) führt zum 2-Brendyl-Kation, das sich nicht weiter umlagern kann. Nickon et al. stellten Brexan-2-on (292) und Brexan-2-ol (293) her^[91]. Die Solvolyse des 2-Brexylbrosylats (294)



lieferte drei Produkte^[92]. Bly et al. erhielten bei der Solvolyse von β -(syn-7-Norbornenyl)-äthyl-brosylat (298) die



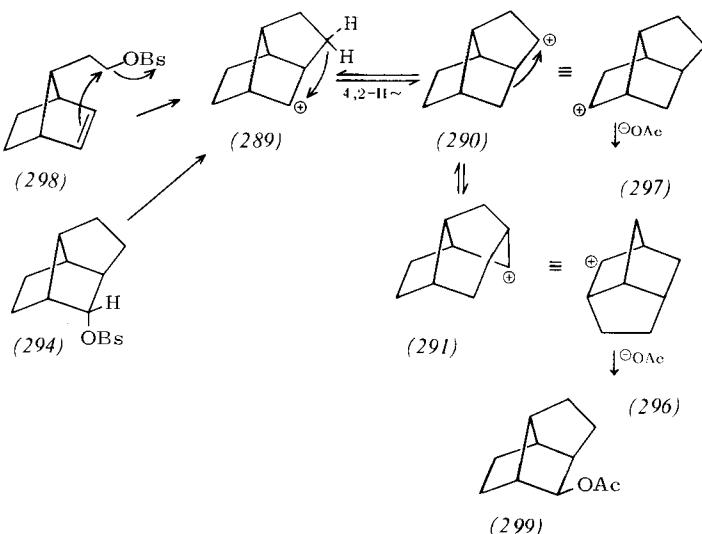
gleichen Produkte^[93]. Beide Ergebnisse werden am besten durch die Annahme gedeutet, daß das primär entstandene 2-Brexyl-Kation (289) durch schnelle 1,2-Hydrid-Verschiebung in das Kation (290) übergeht, das durch Wag-



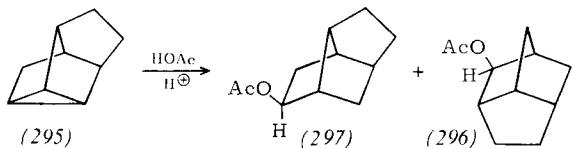
[92] A. Nickon, persönliche Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

[93] R. S. Bly, R. K. Bly, A. O. Bedenbaugh u. O. R. Vail, J. Amer. Chem. Soc. 89, 880 (1967).

ner-Meerwein-Umlagerung (291) bildet. Aus (290) und (291) entstehen die beiden Acetate. Das 2-Brexyl-Kation (289) ist anscheinend nicht so stabil wie die Ionen (290) und (291), da sich kein Acetat (299) bildet.



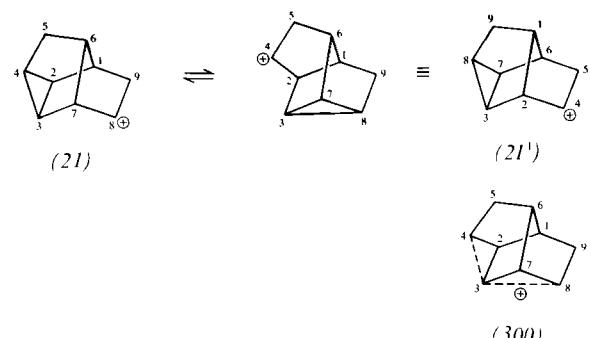
Nickon, Pandit und Williams fanden bei der säurekatalysierten Acetolyse von Deltacyclan (295) ebenfalls nur die Produkte (296) und (297)^[94]. Das Brendylacetat (296) ist stabiler als (297) und wird fast ausschließlich gefunden,



wenn man dem Acetolysegemisch Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts gibt. Auch hier entsteht kein (299), das auf das 2-Brexyl-Kation zurückzuführen wäre. Daher kann man annehmen, daß die diskutierte Entartung des 2-Brexyl-Kations nie beobachtet werden wird, da das Ion viel weniger stabil als die anderen tricyclischen Isomeren ist.

4.11. Das 8-Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonyl-Kation

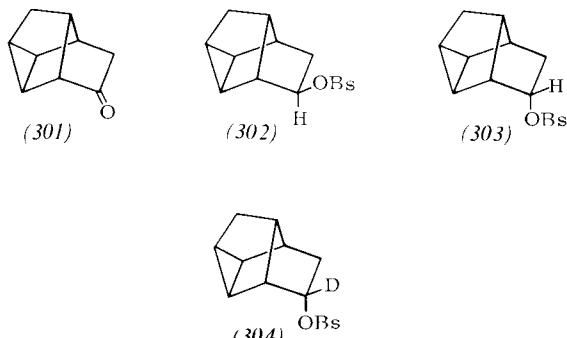
Das 8-Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonyl-Kation (21) könnte zweifache Kohlenstoff-Entartung zeigen, falls Homocyclopropylcarbinyl-Umlagerungen wie angegeben stattfinden.



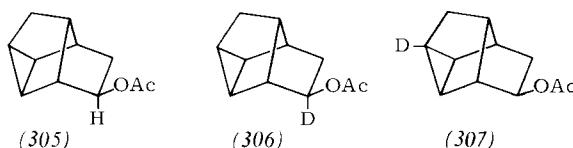
Auch könnte das Kation als nichtklassisches Ion (300) vorliegen, bei dem die Kohlenstoffatome 8 und 4 einfach durch die Delokalisierung der Ladung gleichwertig werden.

[94] A. Nickon, G. D. Pandit u. R. O. Williams, Tetrahedron Lett. 1967, 2851.

Freeman und Balls stellten das tetracyclische Keton (301) und daraus die Derivate (302), (303) und (304) her^[48]. Bei der Acetolyse von (302) und (303) wurde nur ein Acetat (305) erhalten. Die Acetolyse der markierten Verbindung (304) gab ein *exo*-Acetat, bei dem IR- und NMR-

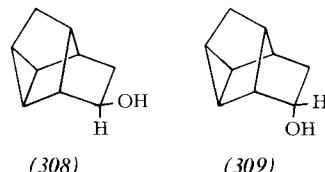


spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, daß sich das Deuteriumatom zu gleichen Anteilen auf C-8 und den Cyclopropan-Ring verteilt. Diese Ergebnisse lassen sich mit der Bildung eines äquimolaren Gemisches der Acetate (306) und (307) vereinbaren, bei denen sich das Deuteriumatom auf C-8 und C-4 verteilt.

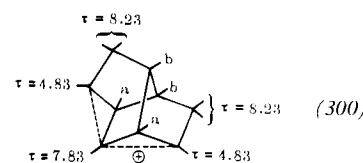


Die Geschwindigkeitskonstante bei 25 °C für die Acetolyse von (302) und (303) beträgt $2.79 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bzw. $4.74 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Aus diesen Werten wurde der Faktor für die anchimere Beschleunigung bei (302) mit $10^{5.9}$ und bei (303) mit $10^{3.7}$ berechnet. Da der Faktor für die anchimere Beschleunigung im 2-*exo*-Norbornyl-Kation nur $10^{3.3}$ beträgt, scheint es, daß sowohl das *exo*- (302) als auch das *endo*-Isomere (303) des Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonyl-Systems bei der Solvolysen einer anchimeren Beschleunigung unterliegt. Man könnte nun annehmen, daß somit an der Verteilung der Markierung nicht das Gleichgewicht der beiden klassischen Ionen (21) und (21') mitwirken kann, da ein klassisches Ion aus der *endo*-Verbindung (303) nur geringer anchimerer Beschleunigung unterliegen sollte. Jedoch ist über die Art der Beteiligung nichts bekannt, und es ist nicht klar, weshalb das *endo*-Isomere schneller reagiert.

Beim Auflösen in Fluoroschwefelsäure/Schwefeldioxid bei -78 °C geben die Alkohole (308) und (309) das gleiche Carboniumion. Zwischen -55 und -10 °C ver-



ändert sich das NMR-Spektrum dieser Lösung nicht wesentlich; es zeigt für ein Kation charakteristische Signale bei $\tau = 4.83, 7.08, 7.50, 7.83$ und 8.23 (2:2:2:1:4). Mit wäßriger Kalilauge entsteht (308). Das Spektrum spricht für ein Kation (300), dem die angegebenen NMR-Signale zugeordnet werden. Aufgrund der Geschwindigkeitskon-

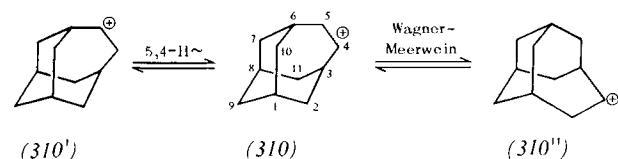


a-Protonen: $\tau = 7.08$ oder 7.50
b-Protonen: $\tau = 7.50$ oder 7.08

stanten, der Verteilung der Deuterium-Markierung und des NMR-Spektrums scheint es sicher, daß bei der Solvolysen von 8-Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonyl-Derivaten ein Carboniumion (300) entsteht.

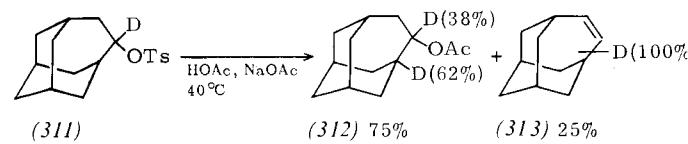
4.12. Das 4-Homoadamantyl- oder 4-Tricyclo-[4.3.1.1^{3,8}]undecyl-Kation

Nordlander bemerkte, daß das 4-Homoadamantyl-Kation (310) Kohlenstoff- und Wasserstoff-Entartung zeigen kann^[95]. Das Kation (310) kann sowohl durch Wagner-



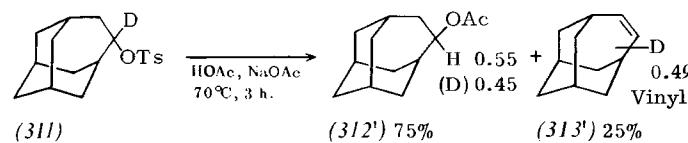
Meerwein-Umlagerungen als auch durch vicinale Hydrid-Verschiebungen entarten. Man kann diese Prozesse durch die Verteilung einer Deuterium-Markierung unterscheiden. Markiert man (310) an C-4, dann erscheint das Deuterium bei (310') an C-5 und bei (310'') an C-3. Kombinierte 1,2-Kohlenstoff- und 1,2-Hydrid-Verschiebungen könnten zu einer elffachen, d.h. vollständigen, Entartung führen, falls klassische Ionen auftreten. Die Entartung kann durch Bildung von Ionenpaaren oder überbrückten Formen eingeschränkt werden.

Nordlander et al. stellten das deuterierte 4-Homoadamantyltosylat (311) her und solvolyzierten es^[95].



Deuterium-Verteilung massenspektrometrisch bestimmt.

Die Ergebnisse führen zur Annahme, daß primär eine 1,2-Kohlenstoff-Verschiebung eintritt. Eine dadurch geförderte 50-proz. Verteilung der Deuteriumatome auf C-3 und C-4 findet zwar statt, jedoch könnte eine Hydrid-Umlagerung ebenfalls zur Verteilung der Markierung beitragen. In unserem Laboratorium führten wir eine unabhängige Synthese von (311) durch. Die Ergebnisse der Solvolysen gehen aus Schema 4 hervor^[96].

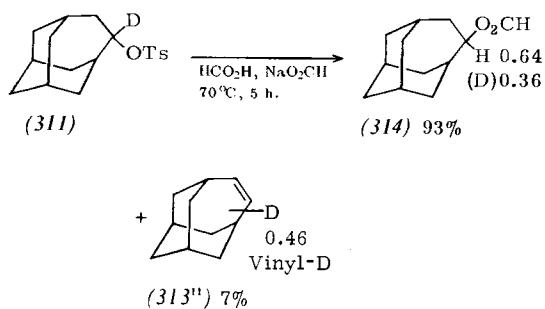


Schema 4. Deuterium-Verteilung NMR-spektroskopisch bestimmt.

[95] J. E. Nordlander, F. Ying-Hsiueh Wu, S. P. Jindal u. J. B. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3962 (1969).

[96] P. von R. Schleyer, E. Funke u. S. H. Liggero, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3965 (1969).

Wir fanden eine Verteilung der Markierung, die dem erwarteten Wert für eine 1,2-Kohlenstoff-Umlagerung recht nahe kommt. Die Formolyse von (311) lieferte die



Deuterium-Verteilung NMR-spektroskopisch bestimmt.

gleichen Ergebnisse wie die Acetolyse^[97]. Auch die di- und tri-deuterierten Tosylate (315) und (316) wurden in unserem Laboratorium untersucht. Die Verteilung der



Markierung in den daraus erhaltenen Olefinen und Acetaten ist nicht mit der Annahme einer alleinigen 1,2-Kohlenstoff-Verschiebung zu vereinbaren^[97]. Versuchsweise wird angenommen, daß Hydrid-Umlagerungen am Kation (310) eintreten können. Die Untersuchung wird noch fortgesetzt.

5. Zusammenfassung

Zu Anfang dieses Aufsatzes über entartete Carboniumionen wurden drei Fragen gestellt:

1. Kann eine Entartung in einem bestimmten System herbeigeführt werden, und wenn, in welchem Ausmaß?
2. Auf welche Weise wird die Entartung herbeigeführt?
3. Sind mit der Entartung besondere Eigenschaften verknüpft? Nach der Übersicht über die bisherigen Ergebnisse sollte man diese Fragen noch einmal stellen.

Wie durch die vielen Beispiele gezeigt wird, kann eine Entartung von Carboniumionen herbeigeführt werden. Entartete Carboniumionen wurden durch Solvolyse aus geeigneten Vorstufen und in den stark sauren Lösungsmitteln für die NMR-Spektroskopie erzeugt. Da im stark sauren Milieu die Stabilität und die Lebensdauer der Ionen zunehmen, lassen sich hier entartete Umlagerungen beobachten, die bei der Solvolyse in stärker nucleophilen Lösungsmitteln unter Umständen nicht auftreten.

Das Ausmaß der Entartung schwankt erheblich. Viele Carboniumionen sind zweifach entartet, aber nur wenige, z.B. das 9-Homocubyl-Kation (10), zeigen eine ausge-

[97] S. H. Liggero, unveröffentlichte Ergebnisse.

prägte Entartung, die mehrere Kohlenstoffatome umfaßt. Besonders bei der Solvolyse kann eine ausgedehnte Entartung nur schwer erreicht werden, und vermutlich bleibt die Anzahl solcher Beispiele immer begrenzt. Ein stark saures Milieu verstärkt zwar die Wahrscheinlichkeit für multiple Entartung, jedoch kann es vorkommen, daß das gewünschte Kation unter diesen Bedingungen gar nicht erst gebildet wird. So schlugen Versuche fehl, im stark Sauren aus 9-Homocubanol (109) das 9-Homocubyl-Kation (10) zu erzeugen, da unter diesen Bedingungen offensichtlich Öffnung des Rings und Abbau oder Polymerisation erfolgt^[98].

Die grundlegenden Vorgänge bei der Entartung sind nicht außergewöhnlich. In fast allen Fällen handelt es sich um Wagner-Meerwein-Umlagerungen, Hydrid-Verschiebungen, Teilnahme einer Doppelbindung, Teilnahme eines Cyclopropan-Rings (Homocyclopropylcarbinyl- und Cyclopropylcarbinyl - Cyclopropylcarbinyl - Umlagerungen), Allyl-Resonanz und um Kombinationen davon. Eine Ausnahme macht lediglich das Barbaralyl-Kation (32), bei dem die Entartung auf keinen der erwähnten Prozesse zurückzuführen ist. Einige dieser Prozesse neigen dazu, spezifische Entartungen herbeizuführen. So entsteht durch Hydrid-Verschiebung oder durch Wagner-Meerwein-Umlagerung oft eine zweifache Entartung, durch Teilnahme eines Cyclopropan-Rings oft eine dreifache.

Abgesehen von möglichen nichtklassischen Resonanzstabilisierungen verleiht die Entartung einem Carboniumion im allgemeinen keine besonderen Eigenschaften. Keines der untersuchten Systeme wurde durch die Entartung nachweislich destabilisiert. Eine Ausnahme scheint lediglich das Bicyclo[3.2.2]nona-3,6,8-trien-2-yl-Kation (14) zu machen, das allerdings noch nicht untersucht worden ist. Dagegen scheinen einige entartete Ionen wie das 9-Homocubyl-Kation (10) und das 9-Pentacyclo[4.3.0.-0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonyl-Kation (19) durch nichtklassische Resonanz stabilisiert zu werden. Das Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.-0^{3,7}]non-8-enyl-Kation (15) wird zwar ebenfalls nicht klassisch stabilisiert, ist aber nicht entartet. Hieraus wird ersichtlich, daß die Entartung nicht von der Bildung eines nichtklassischen Ions begleitet sein muß. Die nichtklassische Stabilisierung im 7-Norbornadienyl-Kation (13) macht sich durch eine Verzerrung des Moleküls und durch eine Energiebarriere beim Umklappen der Brücke bemerkbar. Im Bicyclo[3.2.2]nona-3,6,8-trien-2-yl- und im Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-5-yl-System scheinen eher die Anionen als die Kationen zu entarten.

Die Stabilität der entarteten Carboniumionen bedarf weiterer Untersuchungen. Sie könnten Informationen liefern, die es gestatten, das Auftreten einer Entartung vorherzusagen.

Eingegangen am 30. Oktober 1969, ergänzt am 22. September 1970 [A 78]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Bernd Riberi, Aachen

[98] G. A. Olah, persönliche Mitteilung.